CORNELIA CERCASOV DANIELA POPOVICI
ION BACIU

CHIMIE ORGANICĂ
— CAPITOLE SPECIALE —
EXERCIŢII ŞI PROBLEME

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
1995

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota III 464 410
Inventar 801937

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CORNELIA CERCASOV DANIELA POPOVICI
ION BACIU

Bd 125001

CHIMIE ORGANICĂ

– CAPITOLE SPECIALE –

EXERCIŢII ŞI PROBLEME

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
- 1 9 9 5 -

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III 464410
Dublet
801937

Referenţi ştiinţifici: Prof. dr. ADALGIZA CIOBANU
Prof. dr. CONSTANTIN ALBU

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universităţii Bucureşti. Orice reproducere sau traducere, fie şi parţială, precum şi contrafacerile de orice tip intră sub incidenţa Codului Penal.

ISBN 975 – 046– 5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cuvânt înainte

In momentul de față există numeroase apariții editoriale, tratate, manuale sau cărți, care au drept subiect chimia organică, datorate atât autorilor români cât și celor străini. Tratarea materialului teoretic în aceste apariții editoriale pune accent pe diferite aspecte principiale, sugerează corelații, indică aplicații ale diferitelor clase de compuși organici.

Un loc mai puțin acoperit al aparițiilor editoriale are în vedere operaționalizarea cunoștințelor teoretice acumulate, aspect esențial în înțelegerea, însușirea și aplicarea acestora.

Lucrarea de față completează o parte a acestui gol existent în literatura chimică autohtonă prin prezentarea unui număr mare de exerciții și probleme axate pe noțiuni ce vizează o mai bună și profundă înțelegere a cunoștințelor căpătate la cursurile de specialitate.

Cartea se referă la capitolele speciale de chimie organică, care cuprind: stereochimie, funcțiuni mixte, glucide, aminoacizi, peptide, proteine, terpenoide, heterocicli și coloranți, care reprezintă clase de compuși naturali și de sinteză de o mare valoare practică și fundamentală.

Conținutul cărții este realizat în conformitate cu programele universitare în vigoare la un nivel științific ridicat, cu reale valențe metodico-didactice.

Cartea se adresează studenților de la Facultatea de Chimie specializările Chimie și Chimie-Fizică, anul III, dar poate fi consultată și de studenții din alți ani și de la alte specializări.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In lucrare se face apel la cunoştinţele generale de chimie organică care se îmbogăţesc şi se diversifică prin exerciţiile şi problemele propuse, prefigurându-se şi unele aspecte biochimice ale reacţiilor compuşilor organici.

Exerciţiile şi problemele prezentate pe capitole cu un grad de dificultate crescător, reprezintă o modalitate excelentă de a verifica temeinicia cunoştinţelor teoretice ale celui ce le parcurge, constituind totodată şi o invitaţie la un studiu individual mai profund.

Răspunsurile oferite în partea a doua a lucrării permit clarificarea multor aspecte teoretice nesesizate în procesul acumulării cunoştinţelor sau care nu sunt prezentate explicit în manuale, tratate sau cursuri şi care afectează învăţarea temeinică, logică a chimiei organice.

Este meritul autorilor de a redacta această carte, rod al experienţei didactice acumulate şi testate în activitatea directă cu studenţii care a arătat rolul deosebit de mare al aplicaţiilor atât în procesul instructiv cât şi formativ al acestora.

Apreciez că această lucrare este un material bine venit pentru pregătirea studenţilor chimişti şi nu numai, care va contribui prin parcurgerea lui la creşterea nivelului pregătirii profesionale a viitorilor chimişti.

Prof.Dr. Adalgiza Ciobanu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

	Pag.
PARTEA I	
STEREOCHIMIE	7
FUNCTIUNI MIXTE	33
GLUCIDE	61
AMINO-ACIZI	93
PEPTIDE. PROTEINE	106
IZOPRENOIDE	121
COMPUSI HETEROCICLICI	132
COLORANTI	150
PARTEA a-II-a - RASPUNSURI	
STEREOCHIMIE	160
FUNCTIUNI MIXTE	181
GLUCIDE	228
AMINO-ACIZI	265
PEPTIDE. PROTEINE	295
IZOPRENOIDE	308
COMPUSI HETEROCICLICI	324
COLORANTI	367
BIBLIOGRAFIE	383

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

STEREOCHIMIE

(1) Definiţi următorii termeni:

a) activitate optică

b) rotaţie specifică

c) chiralitate

d) centru chiral

e) diastereoizomeri

f) racemat

g) compus mezo

h) enantiomeri

(2) 1,2 g probă cocaină, $[\alpha]_D^{20} = -16^o$, a fost dizolvată în 7,5 ml cloroform şi introdusă într-un tub de 5 cm lungime.

Ce valoare are rotaţia observată?

(3) Acidul colic, steroidul principal din bilă, are rotaţia observată de $+ 2,22^o$ atunci când 3 g probă se dizolvă în 5 ml alcool într-un tub de 1 cm lungime. Să se calculeze $[\alpha]_D^{20}$ pentru acidul colic.

(4) Calculaţi rotaţia specifică pentru:

a) un amestec echimolecular de acid (-)tartric şi mezotartric

b) un amestec echimolecular de acid (+)tartric şi acid (-)tartric

ştiind că $[\alpha]_D^{25}$ pentru acidul (+)tartric este $+ 12^o$.

(5) 1,5 g Coniină au fost dizolvate în 10 ml etanol şi introduse într-un tub de 5 cm lungime. Rotaţia observată (linia D a sodiului) a fost 1,2. Să se calculeze rotaţia specifică $[\alpha]_D^{20}$ pentru coniină.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(6) Polarimetrele sunt destul de sensibile şi pot măsura $[\alpha]_D^{20}$ cu o precizie de 0,001 unităţi. Acest lucru este important când se lucrează în cantităţi foarte mici: de exemplu la dizolvarea a 7 mg ecdysonă în 1 ml cloroform, într-un tub de 2 cm s-a observat o rotaţie de + 0,087°. Calculaţi $[\alpha]_D^{20}$ pentru ecdysonă.

(7) Dacă rotaţia specifică a α-D-glucopiranozei pure este de+112,2° şi rotaţia specifică a β-D-glucopiranozei pure este de + 18,7°, indicaţi cum pot fi calculate concentraţiile la echilibru de anomeri α şi β din rotaţia specifică la echilibru de + 52,6°.

(8) Pe lângă glucoză şi alte zaharuri prezintă mutarotaţie de exemplu α-D-galactopiranoza are $[\alpha]_D^{20}$ de+150,7°, iar β-D-galactopiranoza are $[\alpha]_D^{20}$ de+52,8°. Dacă fiecare anomer se dizolvă în apă şi atinge echilibrul, rotaţia specifică a soluţiei este + 80,2°. Care este proporţia fiecărui anomer la echilibru?

(9) (S)-1-Iodbutanul are $[\alpha]_D^{20}$=+15,9°.

a) Care este rotaţia observată la 20°C a unui amestec echimolecular de (R) şi (S)-1-iodbutan.

b) Ce rotaţie (la 20°C, tub de 10 cm) are o soluţie (1 g/ml) formată dintr-un amestec de 25% (R) şi 75% (S)-1-iodbutan.

(10) Care este rotaţia specifică a următoarelor soluţii la 20°C, faţă de linia D a sodiului:

a) 1 g probă se diluează la 5 ml; 3 ml soluţie se introduc într-un tub de 1 cm lungime şi se observă o rotaţie de + 0,45°.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) 0,2 g probă se diluează la 3 ml şi se introduce într-un tub de 10 cm; rotaţia observată este $-3,2^{o}$

(11) Fiecare din următorii compuşi este dizolvat într-un solvent optic inactiv. Care dintre ei va determina rotirea planului luminii polarizate?

a) (2S, 3R)-butandiamină

b) (2S,3S)-butandiamină

c) un amestec echimolecular de a) şi b)

d) un amestec molecular de (2S, 3S) şi (2R, 3R)-butandiamină

(12) Ce se înţelege prin:

a) geometrie moleculară

b) coordonate interne ale moleculelor organice

c) configuraţii

d) conformaţii

(13) Specificaţi criteriile de clasificare ale stereoizomerilor.

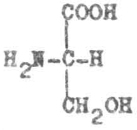
(14) Ce posibilităţi de reprezentare ale stereoizomerilor cunoaşteţi .

(15) Figuraţi următorii compuşi prin formule perspectivice:

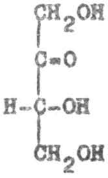
a) acid 2,3-dihidroxi-butancarboxilic

b) acid 2-clor-propionic

c)



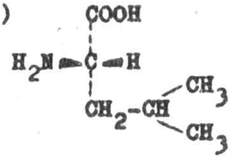
d)

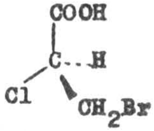


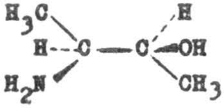
(16) Care este metodologia de obţinere a formulei proiective Fischer din formula perspectivică.

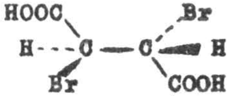
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

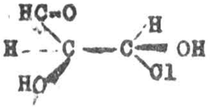
(17) Reprezentaţi următorii compuşi cu ajutorul formulelor Fischer:

a) 

b) 

c) 

d) 

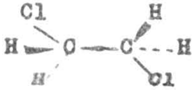
e) 

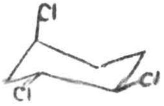
(18) Care este metodologia obţinerii formulei proiective Newman:

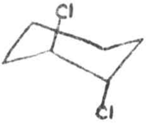
a) din formula Fischer

b) din formula perspectivică

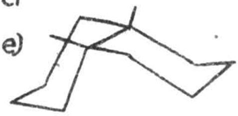
(19) Reprezentaţi prin formule Newman următoarele substanţe:

a) 

b) 

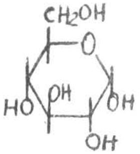
c) 

d)

e) 

(20) O hexoză (α-D-glucopiranoza) poate fi reprezentată prin următoarea formulă ciclică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Să se reprezinte aceeaşi substanţă:

a) în formă scaun

b) în proiecţie Newman

(21) Ce convenţii cunoaşteţi pentru determinarea configuraţiei? Enumeraţi-le.

(22) Atribuiţi priorităţile pentru următoarele seturi de substanţe:

a) $-H$, $-Br$, $-H_2C-CH_3$, $-CH_2-CH_2OH$

b) $-COOH$, $-COOCH_3$, $-CH_2OH$, $-OH$

c) $-Br$, $-CH_2Br$, $-Cl$, $-CH_2Cl$

d) $-CN$, $-H$, $-NH_2$, $-CH_2-NH_2$

e) $-CH=CH_2$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$, $-CH_2-CH_3$

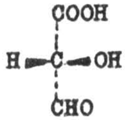
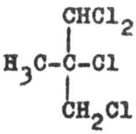
f) $-COOCH_3$, $-COCH_3$, $-CH_2-O-CH_3$, $-OCH_3$

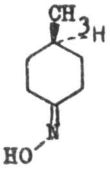
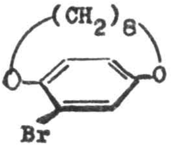
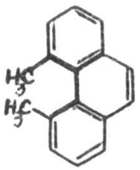
g) $-CH=CH_2$, $-C(CH_3)=CH_2$, $-CH=CH-CH_3$

h) $-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$, $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_3$, $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$

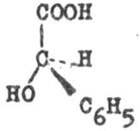
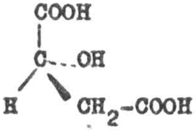
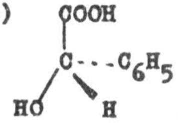
(23) Aplicaţi convenţia R-S în determinarea configuraţiei următorilor compuşi:

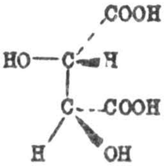
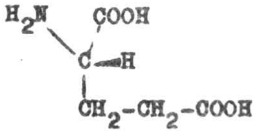
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

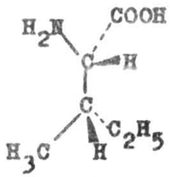
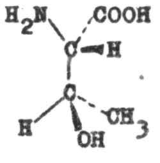
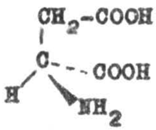
a)  b)  c)

d)  e)  f) 

(24) Reprezentaţi compuşii de mai jos cu ajutorul formulelor Fischer şi indicaţi configuraţiile absolute şi relative ale acestora:

a)  b)  c) 

d)  e) 

f)  g)  h) 

(25) Reprezentaţi prin formule Fischer:

a) CH_3-CHOH-C_2H_5 (R)

b) C_6H_5-CHCl-CH_3 (S)

c) CH_3-CHOH-CHOH-COOH (2R,3S)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) CH_3-CHOH-CHCl-CHOH-CH_3 (R, S, S)

e) 3-bromheptanul (R)

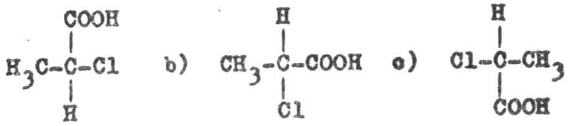
f) (2R, 3S)-3-amino-2-iodo-3-fenil-propanoat de etil

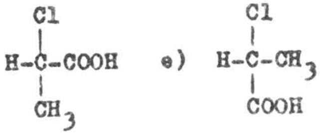
g) (R)- serină

h) (R)- alanina

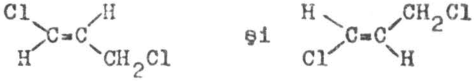
i) (S)- prolina

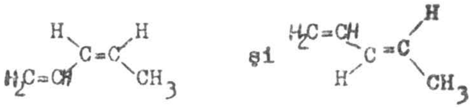
(26) In ce relaţie stereochimică se află compuşii (a-e)

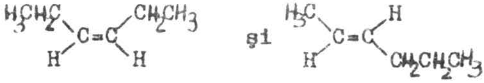
a) 

d) 

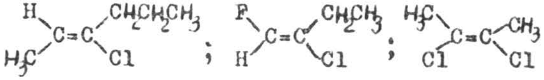
(27) Indicaţi care din următoarele perechi de structuri sunt: izomeri structurali, izomeri geometrici, acelaşi compus

a) 

b) 

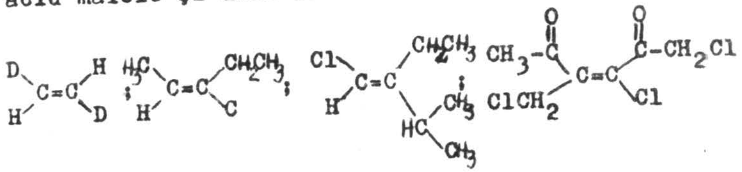
c) 

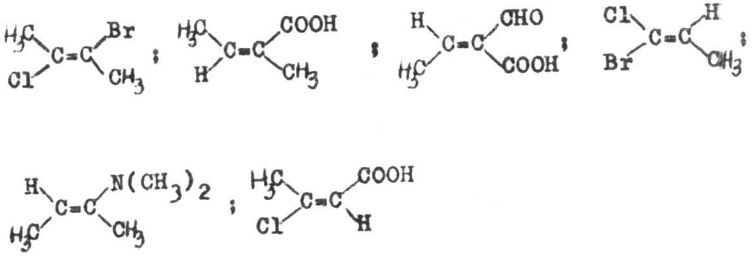
(28) Denumiţi următorii compuşi cu ajutorul sistemului Z-E

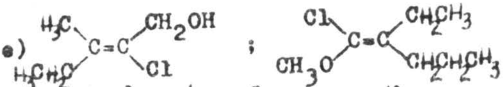
a) 

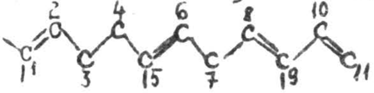
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

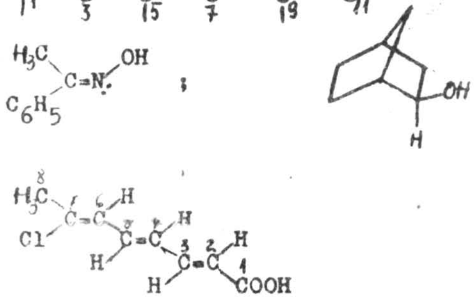
b) acid maleic și acid fumaric

c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

(29) Scrieți formulele structurale ale alchenelor C_5H_{10} care prezintă izomerie geometrică. Indicați structurile cis și trans, Z și E.

(30) Reprezentați structurile următorilor stereoizomeri:

a) Z și E 1,6-heneicosadien-11-ona (heneicosanul este alcanul cu 21 atomi de carbon)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) (3Z, 6Z, 9Z)-heneicosatriena

c) (11Z, 13Z)-hexadecadienal (hexadecan- alcanul cu 16 atomi de carbon)

(31) Există izomerie cis-trans în următoarele cazuri?

a) ClCH=CHCl

b) HOOC-CH=CH-COOH

c) $CH_3CH=CHCl$

d) $(CH_3)_2C=CHCH_3$

e) CHCl=C=CHCl

f) $CH_3-CH=C=C=CH-CH_3$

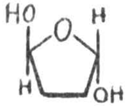
g) $CH_2=C=C=CH_2$

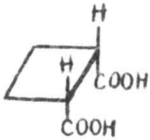
(32) Un compus dicarbonilic poate forma o dioximă. Care sunt configurațiile pe care le poate prezenta dioxima derivată (utilizând convenția Z-E) de la:

a) R-C(=O)-C(=O)-R

b) R-C(=O)-C(=O)-R'

(33) Care din următorii stereoizomeri este cis și care trans?

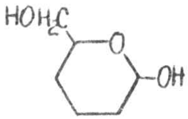
a) 

b) 

(34) Figurați formulele izomerilor geometrici ai:

a) 2-izopropil-5-metilciclohexanolului

b)

c) 

(35) Reprezentați proiecțiile Newman pentru conformerii anti, gauche, pentru:

a) 1-brom-2-clor-etanul

b) acid 3-hidroxi-propanoic

(36) Reprezentați proiecțiile Newman ale conformerilor anti și eclipsați ai 1,2-diiod-etanului. Specificați care dintre

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cele două **conformații eclipsate are energia mai mare.**

(37) Figurați proiecția Newman pentru conformerii anti (dacă există) pentru următorii compuși utilizând atomii de carbon încercuiți drept axă de proiecție:

a) HOOC-CH(CH$_3$)-[CH$_2$-CH$_2$]-COOH   b) HOOC-[CH(CH$_3$)-CH$_2$]-COOH

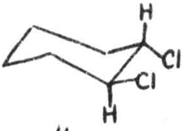
c) HOOC-[CH(CH$_3$)]-CH$_2$-CH$_2$-COOH

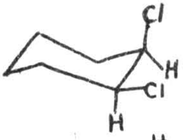
(38) Reprezentați proiecția Newman pentru cea mai stabilă și pentru cea mai puțin stabilă conformație a (1S, 2R)-1,2-dibrom-1,2-difeniletanului.

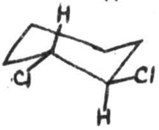
(39) Considerați 2-metilbutanul. **Privind** de-a lungul legăturii C_2-C_3 figurați proiecția Newman pentru conformația cea mai **stabilă și pentru cea mai puțin stabilă.**

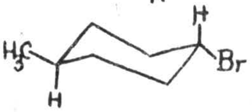
(40) 1,2-Dibrometanul prezintă în stare solidă cristalină un spectru IR simplu. Când substanța este topită benzile de absorbție prezentate în stare solidă se diminuează ca intensitate dar nu dispar, în plus apar o serie de benzi noi. Explicați.

(41) Indicați pentru fiecare compus ciclic disubstituit dacă este cis sau trans și ce orientare (a, e) au substituenții.

a) 

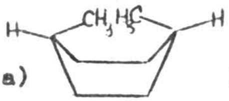
b) 

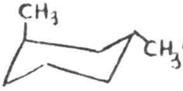
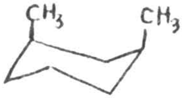
c) 

d) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(42) Care conformer sau izomer din fiecare pereche este mai stabil? Explicaţi.

a)  sau

b)  sau 

c) cis-1,4-sau trans-1,4-dimetil-ciclohexanul

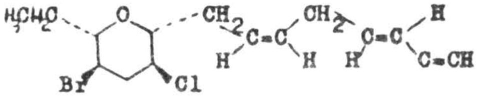
d) sau

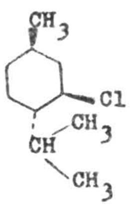
(43) Figuraţi structurile conformaţiilor preferate pentru:

a) 1-metil-1-propil-ciclohexan

b) cis-1-metil-2-propil-ciclohexan

c) trans-1-metil-3-propil-ciclohexan

d) 

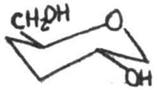
e) 

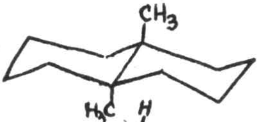
(44) Care izomer este mai stabil: 3 α sau 3 β colestanolul? De ce ?

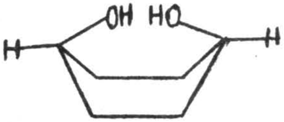
(45) Indicaţi dacă substituenţii sau joncţiunea ciclurilor din compuşii următori sunt cis sau trans:

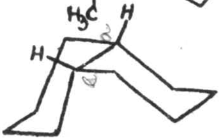
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

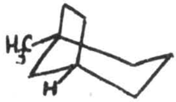
a)

b) 

c) 

d) 

e) 

f) 

(46) Care izomer din următoarele perechi este mai stabil şi de ce?

a)

b)

(47) Care este conformaţia cea mai stabilă a N-metil-piperidinei? Explicaţi, specificând care sunt factorii stabilizatori.

(48) Apreciaţi care stereoizomer din următoarele perechi ar trebui să fie mai stabil şi de ce?

a) cis sau trans 2-butena

b) acidul cis- sau trans-2-fenil-2-butenoic

c) cis sau trans 1,4-difenil-ciclohexan

d) cis sau trans 1,3-dibromciclohexan

e) cis sau trans 1,2-dimetil-ciclopentan

f) cis sau trans 1-metil-4-butil-ciclohexan

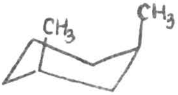
g) eritro 2-amino-3-hidroxi-aminobutan

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(49) Specificaţi în ce relaţii sunt următorii compuşi: diastereoizomeri, conformeri, izomeri de poziţie

a)

şi

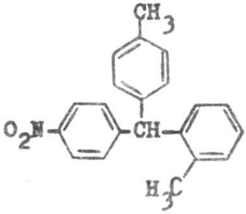
b) 

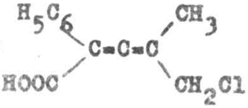
şi

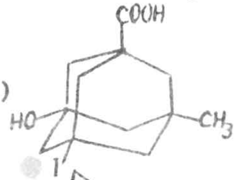
c)

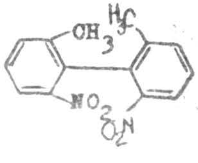
şi

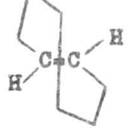
(50) Indicaţi elemente de chiralitate din următorii compuşi:

a) 

b) 

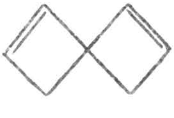
c) 

d) 

e) 

f)

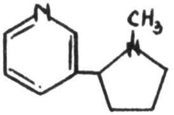
g)

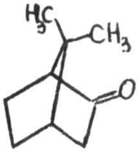
h) 

i)

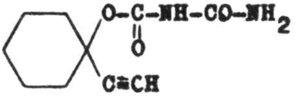
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

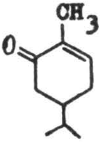
(51) Care din următoarele molecule prezintă chiralitate? Identificaţi centrele de chiralitate.

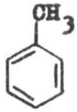
a) 

b) 

c) $(CH_3)_2CH-CHBr-CH_3$ d) H_2N-CH_2-COOH

e) 

f) 

g) 

(52) Stabiliţi atomul de carbon chiral din următoarele structuri:

a) $H_3C-C(Cl)(Br)-CH_2-CH=CH-CH_3$

b) $H_3C-CH(CH_2-CH_3)-CO-CH_3$

c) $H_3C-CHBr-CH_3$ (CH₃ legat de CHBr)

d) $H_3C-CH_2-CHBr-CH_3$

e) $C_6H_5-CH_2-CH(F)-C_6H_5$

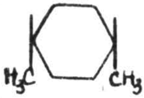
f) aspirina

g) 3-metil-ciclopentanona

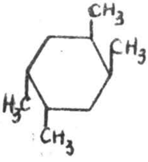
h) 4-metil-ciclohexanona

(53) Un acid carboxilic, cu formula moleculară $C_3H_5O_2Br$ este optic activ. Ce structură are?

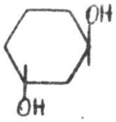
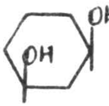
(54) Care din formulele următoare reprezintă molecule chirale?

a) 

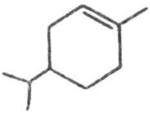
b)

c) 

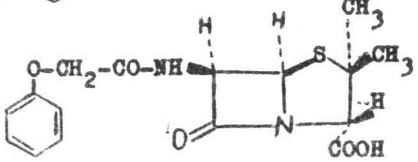
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) e)  f) 

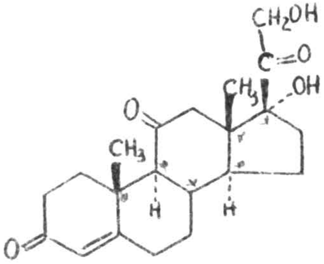
(55) Marcaţi cu asterix atomii de carbon chirali din următoarele molecule:

a) 

b) $HO{-}CH_2{-}CH(OH){-}CHO$

c) 

Penicilina V

d)  cortizona

(56) Reprezentaţi prin formule de proiecţie Fischer moleculele chirale care îndeplinesc condiţiile:

a) cloralcan $C_5H_{11}Cl$

b) alchena C_6H_{12}

c) acidul valerianic

d) alcool $C_6H_{14}O$

e) alcan C_8H_{18}

(57) Pentru compuşii cu aceeaşi constituţie sunt unii care:

a) prezintă enantiomerie dar nu diastereoizomerie

b) prezintă diastereoizomerie dar nu enantiomerie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) prezintă şi enantiomerie şi diastereoizomerie.

(58) Câţi stereoizomeri vor prezenta următorii compuşi:

a) 1,2-dibrom-1-fenil-propanul

b) 1,2-dibrom-2-metil-1-fenil-propanul

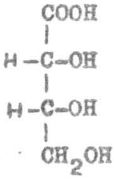
c) 2,3,4,5-tetrahidroxi-pentanal

d) acidul 3-hidroxi-2-metil-butanoic

e) 2,4-dimetil-1-pentanol

f) 2,4-dibrom-3-clor-pentan

(59) Acidul D-eritronic este una din formele stereoizomere ale acidului α, β, γ-trihidroxibutiric:



Să se indice:

a) structura antipodului său

b) diastereoizomerii acestuia

c) ce acid bibazic cunoscut se formează prin oxidarea grupării alcool primar?

(60) a) Indicaţi toţi izomerii 2,3,4-pentantriolului

b) Specificaţi perechile de diastereoizomeri

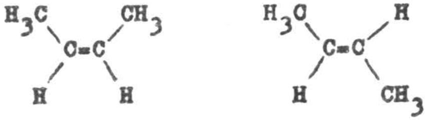
c) Specificaţi perechile de enantiomeri

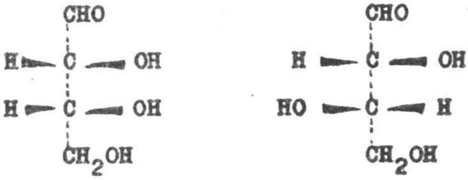
d) Există mezoforme?

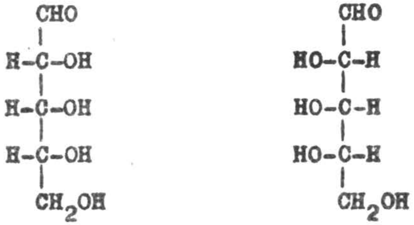
(61) Identificaţi fiecare pereche de molecule ca fiind izomeri structurali, enantiomeri sau diastereoizomeri

a)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) 

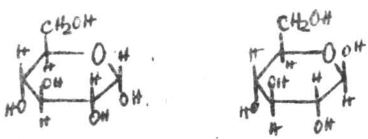
c) 

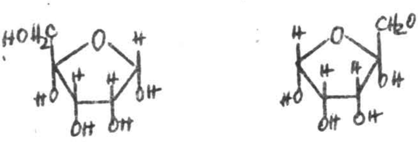
d) 

(62) Figurați structurile și configurațiile alcoolilor saturați izomeri cu 6 atomi de carbon (o grupare hidroxil) și indicați perechile de enantiomeri.

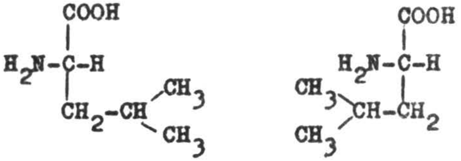
(63) Compusul 1,2,3-decantriol conține 2 atomi de carbon chirali. Utilizând legătura dintre C_2 - C_3 drept axă pentru proiecția Newman reprezentați toți stereoizomerii acestuia.

(64) Care dintre următoarele perechi de formule reprezintă perechi de enantiomeri:

a) 

b) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) 

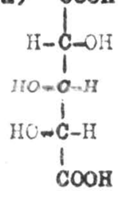
d)

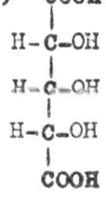
(65) Acidul cinamic conduce prin dimerizare la 2 acizi: acidul truxinic (A) şi acidul truxilic (B). Se cere:

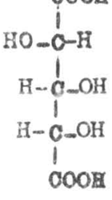
a) câţi stereoizomeri prezintă compusul (A), precizând care sunt optic activi

b) câţi stereoizomeri prezintă compusul (B), precizând care sunt optic activi

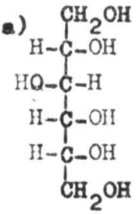
(66) Indicaţi în ce relaţie sunt următorii compuşi (enantiomeri, diastereoizomeri, mezoformă) reprezentaţi în proiecţie Fischer:

a) 

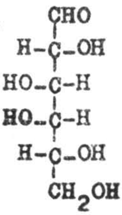
b) 

c) 

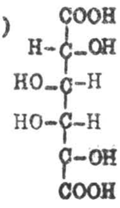
(67) Care din următoarele stucturi reprezintă compuşi mezo:

a) 

sorbitol

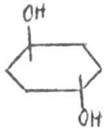
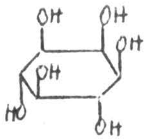
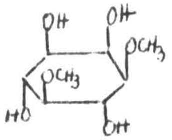
b) 

galactoza

c) 

acidul galactaric

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d)  e)  f) 

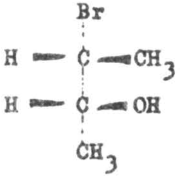
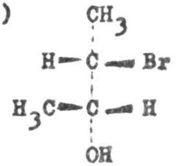
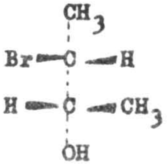
g) 2,3-dibrom-butan

h) 2,3-dibrom-pentan

i) 2,4-dibrom-pentan

(68) Figuraţi în proiecţii Newman toţi stereoizomerii 1-brom-1,2-difenil-propanului astfel ca atomul de hidrogen de la C_2 şi atomul de Br de la C_1 să fie în anti. Atribuiţi configuraţiile (R şi S) , tuturor stereoizomerilor. Indicaţi perechile de enantiomeri şi diastereoizomeri.

(69) Atribuiţi configuraţiile R şi S fiecărui atom chiral din moleculele următoare. Care sunt enantiomeri şi care sunt diastereoizomeri?

a)  b)  c) 

(70) a) Care este relaţia între (2R, 3R)-dihidroxipentan şi (2S, 3S)-dihidroxipentan?

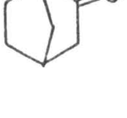
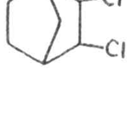
b) Dar între (2R, 3S)-dihidroxipentan şi (2S, 3R)-dihidroxipentan?

(71) Reprezentaţi prin formule Fischer configuraţia :

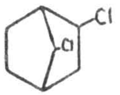
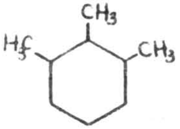
a) enantiomerului (2S, 4R) —-dibrom-octanului

b) diastereoizomerilor (2S, 4R) 2,—dibromo-octanului

(72) Care va fi natura stereoizomerilor configuraţionali corespunzători următoarelor substanţe:

a)  b) 

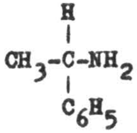
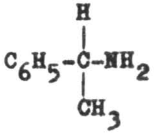
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

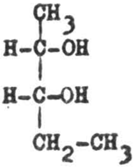
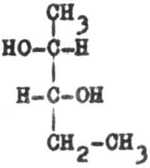
c)  d) 

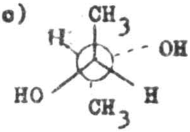
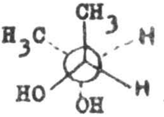
e) $H_3C-CHOH-CHOH-CHOH-C_6H_5$

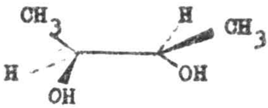
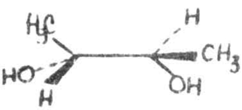
f) $H_3C-CHOH-CHOH-CHOH-CH_3$

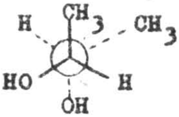
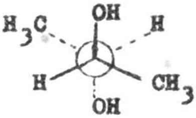
(73) Identificaţi ce relaţii stereochimice există între următoarele perechi de molecule:

a)  şi 

b)  şi 

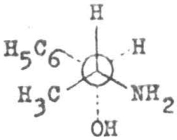
c)  şi 

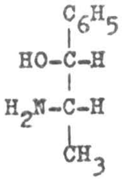
d)  şi 

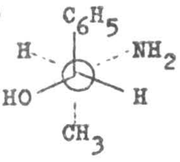
e)  şi 

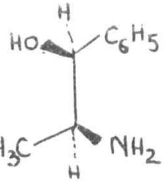
(74) Identificaţi relaţiile stereochimice existente între următoarele perechi de compuşi ca fiind: enantiomeri, identici, diastereoizomeri:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) 

b) 

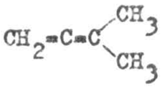
c) 

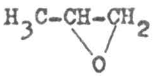
d) 

(75) Indicaţi câţi stereoizomeri pot prezenta fiecare din compuşii de mai jos. Care din aceştia sunt optic activi?

a)

c) $H_3C-CH=C=CH-CH_3$

b) 

d) 

(76) Stabiliţi câţi stereoizomeri pot prezenta următorii derivaţi substituiţi ai difenilului. Care din aceştia sunt optic activi?

	2	2'	6	6'
a)	X	Y	-	-
b)	Y	X	-	X
c)	Y	X	Y	X
d)	X	X	Y	Y

(77) Câţi stereouzomeri poate avea acidul 2-brom-4-hidroxiciclohexancarboxilic?

a) Indicaţi enantiomerii şi diastereoizomerii posibili

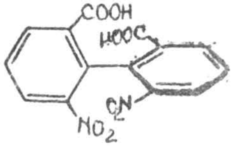
b) Reprezentaţi cei doi enantiomeri ai celui mai stabil izomer şi explicaţi cauza stabilităţii sale.

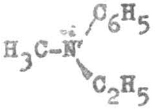
(78) a) Pentru acidul 2-brom-4-hidroxiciclohexancarboxilic reprezentaţi epimerul la C_2 al celui mai stabil izomer şi indicaţi relaţia cis-trans a perechilor de substituenţi ai ciclului (Br, OH, COOH).

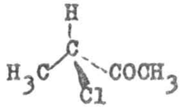
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

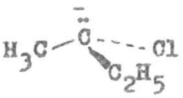
b) Reprezentaţi celelalte conformaţii scaun posibile mai puţin stabile ale epimerului la C_2

(79) Apreciaţi cum poate avea loc racemizarea în cazul următorilor stereoizomeri:

a) 

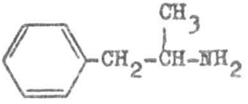
b) 

c) 

d) 

e)

(80) Indicaţi produşii care rezultă din reacţia (S)-amfetaminei cu acidul (P)(S)-lactic

 amfetamină

(81) Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice care are loc în cazul scindării amestecului racemic al trans ciclohexan-1,2-diamină cu ajutorul acidului (+) tartric.

(82) a) Cum poate fi scindat un amestec racemic de alcooli optic activi?

b) Să se propună o metodă de scindare a racemicului sec-butilcarbinol cu ajutorul acidului succinic şi a unei baze optic active (cinconina $C_{10}H_{22}ON_2$)

(83) Arătaţi ce stereoizomeri se pot forma la esterificarea acidului (±) lactic cu:

a) (+)-2-butanol

b) (±)-2-butanol

(84) Acidul maleic formează un acid dibromsuccinic diferit de produsul obţinut din acidul fumaric. Se cere:

a) să se precizeze ce mecanism are reacţia de adiţie a bromului la acidul 2-buten-1,4-dioic şi să se indice intermediarul

b) să se scrie stereoizomerii rezultaţi prin adiţia bromului la acidul maleic (cis) şi respectiv acidul fumaric (trans) şi să se specifice în fiecare caz ce configuraţie vor avea atomii chirali (R, S)

(85) Să se scrie ecuaţiile reacţiilor de mai jos şi să se arate care dintre ele vor conduce la stereoizomeri:

a) $CH_3-CO-COOH \xrightarrow{Na(Hg)}$ acid lactic

b) $CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{H_2}$ alcool

c) $CH_3-CH=CH-COOH \xrightarrow{H_2}$?

$HOOC-CH=CH-COOH \xrightarrow{H_2}$?

d) decarboxilarea acidului metil-etilmalonic $\xrightarrow{t^oC}$?

decarboxilarea acidului dietilmalonic $\xrightarrow{t^oC}$?

e) oxidarea glicerinei cu HNO_3 ⟶ acid monogliceric

f) bromurarea acidului succinic la derivat monobromurat

(86) Hidroxilarea cis-butenei cu $KMnO_4$ conduce la 2,3-butandiol.

a) care este stereochimia produsului rezultat

b) ce stereoizomer se obţine în aceleaşi condiţii de la trans-butenă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(87) Alchenele reacţionează cu acizi peroxicarboxilici $R-CO_3H$ formând epoxizi:

$$C_3H_7-CH=CH-C_3H_7 \xrightarrow{RCO_3H} C_3H_7-\underset{\diagdown O \diagup}{CH - CH}-C_3H_7$$

a) presupunând că epoxidarea are loc în cis, ce stereochimie va avea produsul?

b) este epoxidul chiral?

c) câţi centri chirali are?

Indicaţi răspunsurile în cazul trans-4-octenei.

(88) Compusul A (C_7H_{12}) este optic activ. Prin hidrogenare catalitică pe catalizator de Pd sunt absorbiţi 2 echivalenţi de hidrogen, rezultând compusul B (C_7H_{16}). Prin tratarea compusului A cu ozon se obţin două fragmente: unul din aceştia este acidul acetic, iar celălalt este un acid carboxilic C, optic activ. Formulaţi reacţiile şi propuneţi structuri pentru compuşii A, B şi C.

(89) Ce stereochimie va avea produsul obţinut în urma reacţiei S_N2 dintre:

a) (R)-2-iodooctan şi NaCN

b) (S)-2-bromhexan şi CH_3COONa

(90) Cum explicaţi faptul că prin tratarea (R)-2-bromhexanului cu NaBr se obţine 2-bromhexanul racemic.

(91) Ce produs se obţine în urma reacţiei S_N1 dintre (S)-3-clor-3-metiloctan cu acetat de sodiu în acid acetic?

(92) Ce stereochimie va avea alchena obţinută printr-o eliminare E_2 din :

a) (1S, 2S) 1,2-dibrom-1,2-difeniletan

b) (1R, 2R) 1,2-dibrom-1,2-difeniletan

c) (2R, 3S) 2-brom-3-fenilbutan

d) (2R,3R) 2-brom-3-fenilbutan

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(93) Există 8 izomeri posibili ai 1,2,3,4,5,6-hexaclorciclohexanului. Figurați-i. Unul din aceștia pierde HCl (E_2) de 1000 ori mai lent decât ceilalți. Care izomer reacționează mai lent și de ce?

(94) Compusul A (optic inactiv) are formula $C_{16}H_{16}Br_2$. Prin tratare cu o bază puternică A conduce la hidrocarbura B ($C_{16}H_{14}$) care absoarbe 2 echivalenți de hidrogen prin hidrogenare pe catalizator de paladiu și reacționează cu ozonul când rezultă compuși carbonilici. Unul din ei C este o aldehidă C_7H_6O, celălalt compus este glioxalul. Formulați reacțiile și propuneți structuri pentru A, B și C. Care este stereochimia lui A?

(95) La tratarea (R)-3-fenil-2-butanonei cu acid (mediu apos) se pierde activitatea optică, rezultând produsul racemic. Explicați.

(96) La tratarea (R)-2-metilciclohexanonei cu NaOH apos se obține 2-metilciclohexanona racemică. Formulați un mecanism.

(97) Un compus etilenic dă prin ozonoliză MEC. Prin adiție de brom alchena conduce la un singur produs nededublabil. Stiind că adiția de brom este o reacție stereospecifică indicați care este alchena inițială.

(98) E posibil să se realizeze transformarea:

$$\underset{A}{R-COOH} \xrightarrow{H_2} \underset{B}{R-CHOH}$$

Se supune hidrogenării un hidroxiacid A ($C_4H_8O_3$) și se obține un dialcool B ($C_4H_{10}O_2$). Indicați formulele structurale posibile în următoarele cazuri:

a) A nededublabil , B nededublabil

b) A optic activ B nededublabil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) A optic activ , B optic activ

(99) Un hidroxiacid A ($C_6H_{12}O_3$) există în două forme stereoizomere. Unul din acești izomeri optic activi poate fi redus la un dialcool B ($C_6H_{14}O_2$) nededublabil. Indicați formulele structurale pentru A.

(100) Este posibil să hidrogenăm un acid carboxilic A a cărui moleculă prezintă una sau mai multe legături multiple (făcând sau nu parte dintr-un ciclu) pentru a obține un acid carboxilic saturat. Indicați formulele structurale posibile pentru fiecare din cazurile următoare:

a) A ($C_5H_8O_2$) poate exista sub forma a 2 izomeri optic inactivi , dar B ($C_5H_{10}O_2$) este dedublabil (seria alifatică)

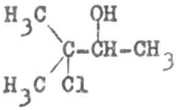
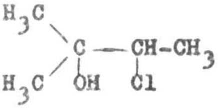
b) A ($C_5H_6O_2$), compus optic activ conduce la B ($C_5H_8O_2$) optic inactiv (compus ciclic).

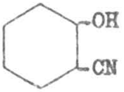
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

FUNCTIUNI MIXTE

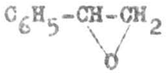
(1) Atribuiţi configuraţiile (R, S) epiclorhidrinelor enantiomere:

(2) Să se sintetizeze:

a)  din 

b)  din

c) $H_3C-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl$ din $H_3C-CH_2-CH_2-I$

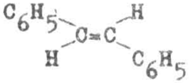
d) 1-iod-2-fenil-2-metoxietan din 

(3) Trei izomeri ai bromociclohexenolului prin tratare cu baze tari formează trei produşi principali de reacţie (fiecare câte unul): un alcool alilic, o cetonă, un epoxid.

a) indicaţi care sunt cei trei izomeri ai bromociclohexenolului (specificând conformaţiile),

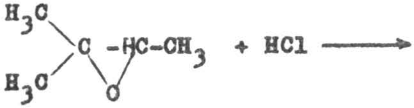
b) scrieţi reacţiile care au loc, indicând mecanismul

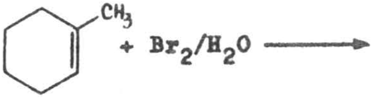
(4) Indicaţi produşii de reacţie şi stereochimia lor:

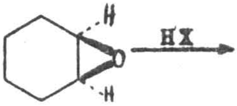
a)  + HOCl ⟶

b) 2-metoxi-2-butena + Br_2/H_2O ⟶

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) 

d) 

e) 

(5) **Completaţi următoarele reacţii:**

a) $Cl-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$ + CH_3OH $\xrightarrow{H_2SO_4}$ A ($C_4H_9ClO_2$) ⟶

$\xrightarrow[-HCl]{NaOH}$ B ($C_4H_8O_2$)

b) $Cl-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ + HOCl ⟶ C ($C_4H_8Cl_2O$) $\xrightarrow{2KCN}$ D ($C_6H_8ON_2$) ⟶

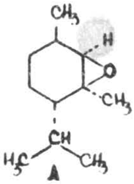
$\xrightarrow[diluat]{H_2SO_4}$ E ($C_6H_8O_4$)

(6) a) Cum are loc transformarea?

$C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2I \xrightarrow{AgNO_3} C_6H_5-CH_2-CH=O$

b) Propuneţi un mecanism pentru această reacţie.

(7) Ce structură va avea produsul obţinut din reacţia epoxidului A cu:



A

a) metoxid în metanol

b) HCl apos

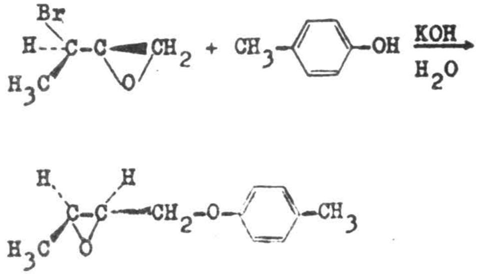
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(8) La tratarea trans-3,3-dimetil-2-clor-1-ciclohexanolului cu o bază se obţine 3,3-dimetilciclohexanoxidul. In cazul cis-2-clor-3,3-dimetil-1-ciclohexanolului, în aceleaşi condiţii se obţine 3,3-dimetilciclohexanona.

a) explicaţi de ce izomerul cis nu formează un epoxid;

b) indicaţi mecanismul pentru fiecare reacţie.

(9) Propuneţi un mecanism pentru reacţia:



(10) Să se indice cum se pot sintetiza următoarele substanţe:

a) o-clorfenol din fenol

b) m-bromfenol din benzen;

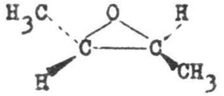
c) 2,4,6-tribromfenol din fenol.

(11) Acidul 2,4,5 T (acidul 2,4,5,-triclorfenoxiacetic) este un ierbicid puternic. Propuneţi o schemă de preparare a acestui acid pornind de la benzen.

(12) La tratarea 4-clor-1-butanolului cu o bază tare de exemplu NaH se obţine tetrahidrofuran. Propuneţi un mecanism pentru această reacţie:

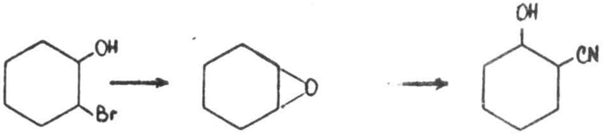
$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[\text{eter}]{NaH}$ $+ H_2 + NaCl$

(13) Să se indice cum se poate sintetiza substanţa (2 metode)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(14) Să se precizeze condiţiile stereochimice în care au loc următoarele interconversii. Completaţi reactanţii necesari şi reprezentaţi substanţele în forma scaun.



(15) Pornind de la etanol şi clor, indicaţi cum se pot obţine:

a) acetaldehida;

b) cloral (tricloracetaldehida);

c) cloroform.

(16) Scrieţi reacţia de obţinere a hidraţilor următorilor compuşi carbonilici:

a) $Br_2CH-CHO$;

b) Br_2CH-CH_2-CHO.

Explicaţi care dintre hidraţii astfel formaţi este mai stabil.

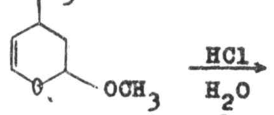
(17) Completaţi următoarele reacţii:

a) $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HBr \longrightarrow$

b) $H_2C=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HCl \longrightarrow$

c) $C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Br_2 \longrightarrow$

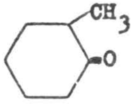
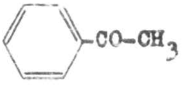
d)



(18) a) Indicaţi mecanismul general al reacţiei de halogenare în mediu bazic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Precizaţi produşii obţinuţi în aceste condiţii de la:

 , 

(19) Care dintre următoarele cetone pot prezenta reacţie haloformă:

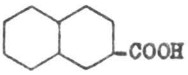
a) acetona;

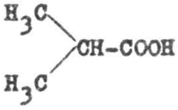
b) dietilcetona;

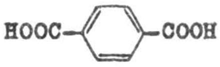
c) metilpropilcetona;

d) diizopropilcetona;

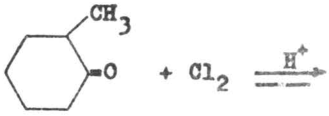
(20) Indicaţi metilcetonele care pot fi utilizate pentru sinteza următorilor acizi carboxilici prin reacţie haloformă:

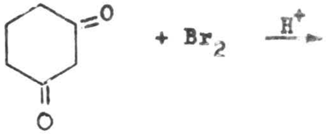
a) 

b) 

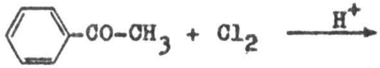
c) 

(21) Indicaţi produşii de reacţie şi mecanismul următoarelor transformări:

a) 

b) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) 

(22) Transpoziţia Favorski a cetonelor α-halogenate este o metodă utilizată pentru sinteza acizilor carboxilici, mai ales în cazul acelor acizi la care gruparea carboxil este legată de un atom de carbon terţiar. Se cere:

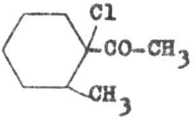
a) să se indice un mecanism posibil al transpoziţiei Favorski în cazul general

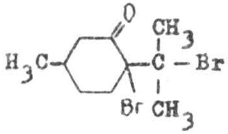
$$R-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2X \xrightarrow[-X^-]{HO^-} R-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-CH_3$$

b) să se indice structura produsului iniţial care prin transpoziţie Favorski conduce la acidul trimetil-acetic

(23) Indicaţi produşii finali obţinuţi în condiţiile reacţiei Favorski de la:

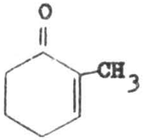
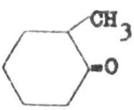
a) clorciclohexil-fenil-cetonă

b) 

c) 

(24) Cum pot fi sintetizaţi următorii compuşi:

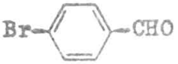
a) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH{=}CH_2$ din $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_3$

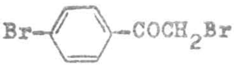
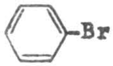
b)  din 

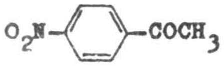
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

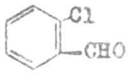
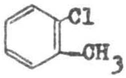
c) $HOOC-CH=C(CH_3)_2$ din $Br-CH_2-CO-C(Br)(CH_3)-CH_3$

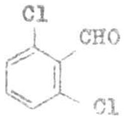
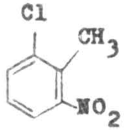
(25) Să se sintetizeze:

a)  din toluen

b)  din 

c) din 

d)  din 

e)  din 

(26) Indicaţi mecanismele următoarelor reacţii cât şi structura produşilor obţinuţi:

a) $CH_3-CH_2-COOH \xrightarrow{Cl_2/h\nu}$

b) $R-CH_2-COOH + P + Br_2 \longrightarrow$

c) $C_6H_5-COOH + Br_2 \xrightarrow{Fe}$

(27) Acizii fluoracetici se caracterizează prin acidităţi deosebit de mari comparativ cu ceilalţi acizi acetici halogenaţi. Indicaţi cel puţin o metodă de obţinere a acizilor mono-, di- şi respectiv trifluoracetic.

(28) Cum au loc următoarele reacţii:

a) $H_3C-CH=CH-COOH \longrightarrow H_3C-CH(Br)-CH_2-COOH$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $H_2C=CH_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{C}H-CH_2-COOH$;

c) $H_2C=C=O \longrightarrow ClCH_2-COOH$;

d) $H_3C-CH_2OH \longrightarrow CCl_3-COOH$;

e) $H_2C=CH-CH_3 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-COOH$;

f) $H_2C=CH_2 \longrightarrow H_3C-\underset{\underset{Br}{|}}{C}H-COBr$.

(29) Ce produşi ar trebui să rezulte din reacţiile:

a) acid cis 3-bromciclohexancarboxilic şi NaOH;

b) acid trans 3-bromciclohexancarboxilic şi NaOH.

(30) Cum variază aciditatea în seria:

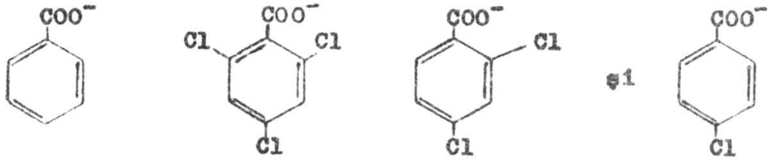
a) $CH_2ClCOOH$, CH_3COOH şi CCl_3COOH;

b) $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{C}H-CH_2-COOH$, $CH_2Br-CH_2-CH_2-COOH$ şi

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{C}H-COOH$;

c) $CH_2ClCOOH$, $CH_2BrCOOH$, CH_2FCOOH şi CH_2ICOOH.

(31) Cum variază bazicitatea în seria:



(32) Scrieţi reacţiile acidului α-brompropionic cu:

a) H_2O; d) KCN; g) PCl_5.

b) KI; e) C_2H_5ONa;

c) NH_3; f) $C_2H_5OH \xrightarrow{H^+}$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Explicați de ce halogenul prezintă o reacționabilitate mărită în reacțiile de substituție nucleofilă.

(33) Cu ajutorul formulelor tridimensionale (perspectivice) indicați reacția care are loc la tratarea acidului 2R-brompentanoic cu o bază diluată.

(34) Completați următoarea schemă:

$$H-C{\equiv}C-H \xrightarrow[(Hg^{2+}, H^{+})]{H_2O} A \xrightarrow{O_2} B \xrightarrow[-2HCl]{+2Cl_2/h\nu} C \xrightarrow[H^{+}]{C_2H_5OH} D$$

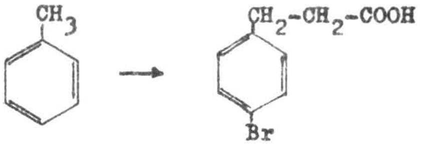
Stabiliți structura compușilor A, B, C și D știind că substanța D prezintă în RMN la $\delta = 1,35$ (triplet), $\delta = 4,33$ (cuartet) și $\delta = 5,93$ (singlet).

(35) Indicați produșii obținuți prin încălzirea acizilor α, β și γ-clorvalerianici cu baze.

(36) Considerați condițiile stereochimice și rezultatele următoarelor conversii. Completați reactanții necesari și reprezentați moleculele în conformație scaun:

(37) Indicați cum au loc următoarele transformări:

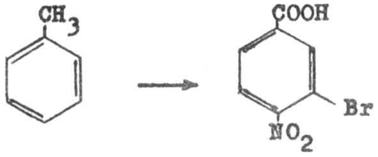
a)

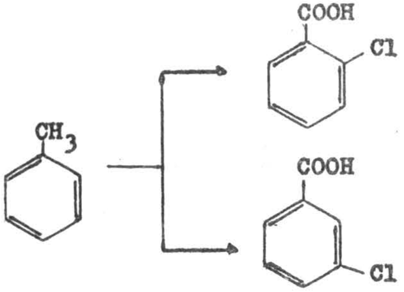


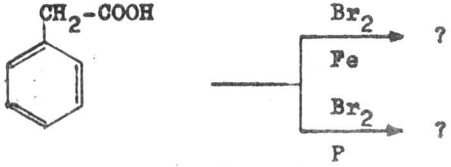
b) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{CH}-CH_2-COOH \xrightarrow[P]{Br_2} A + B$

c) $CH_2{=}CH-CH_3 \longrightarrow$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) 

e) 

f) 

(38) Indicaţi o metodă de sinteză pentru acidul p-clor-benzoic din p-clortoluen (nu se va recurge la o reacţie de oxidare).

(39) Compusul X cu formula $C_4H_5ClO_2$ pune în libertate CO_2 la tratarea cu o soluţie de $NaHCO_3$; el există sub forma a doi stereoizomeri optic inactivi, iar după hidrogenare conduce la compusul Y ($C_4H_7ClO_2$) scindabil în enantiomeri. Se cere:

a) structura compuşilor X şi Y;

b) o metodă de sinteză a compusului X;

c) structura compusului Z ($C_4H_6O_2$) obţinut prin încălzirea produsului de hidroliză al compusului Y.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(40) Cum se pot sintetiza:

a) $HO-CH_2-CHO$ din $(CH_2=CH)_2O$

b) $CH_3-CHOH-CHO$ din $CH_3-CO-CHO$

c) $CH_3-CO-CH_2OH$ din acetonă

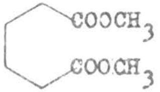
d) $C_6H_5-CO-CH_2OH$ din $C_6H_5-CO-CH_3$

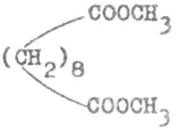
(41) α-Hidroxi-cetonele secundare alifatice, numite aciloine se formează în principal prin tratarea esterilor acizilor alifatici cu sodiu în soluţie eterică. Se cere:

a) să se propună un mecanism pentru această reacţie

b) să se specifice ce produşi se obţin în condiţiile condensării aciloinice de la:

-izobutirat de etil

- 

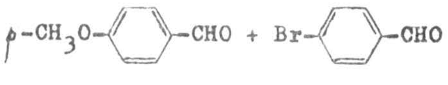
- 

(42) Aldehidele aromatice suferă sub influenţa catalitică a ionului cian o condensare caracteristică, condensarea benzoinică, trecând în aciloine aromatice sau benzoine. Se cere:

a) să se indice mecanismul condensării benzoinice în cazul benzaldehidei

b) să se precizeze ce rol joacă ionul cian în această reacţie

c) tratând un amestec echimolecular de

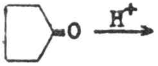


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu KCN, să se precizeze ce produşi de reacţie se obţin

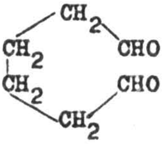
(43) Completaţi următoarele reacţii indicând şi mecanismul lor:

a) $CH_3-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{HO^-}$

b) 

c)

d) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HO^-} A + B$

e) 

(44) Cum pot fi sintetizaţi următorii compuşi utilizând reacţia de condensare aldolică:

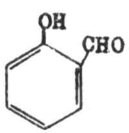
a) $C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-COC_6H_5$;

b) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$ de la $CH_3-CH=O$;

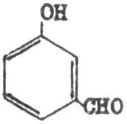
c) $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$;

d) $C_6H_5-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CHO$.

(45) Să se sintetizeze:

a) 

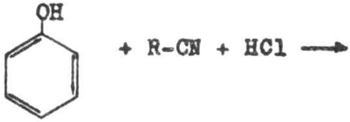
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

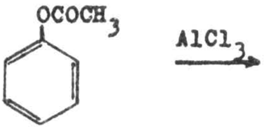
b) 

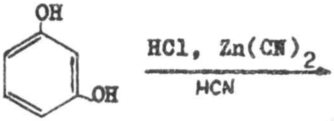
c)

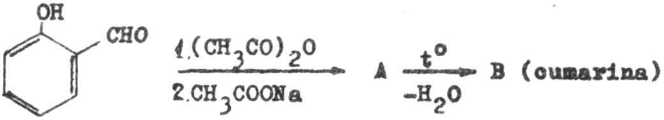
(46) **Indicați produșii finali și mecanismele următoarelor transformări:**

a)

b) 

c) 

d) 

e) 

(47) **Să se sintetizeze acid α-hidroxibutiric din:**

a) aldehidă propionică;

b) acid α-clorbutiric;

c) acid α-aminobutiric.

(48) **Cum se pot sintetiza:**

a) acid glicolic din etanol (două metode);

b) acid lactic din acid piruvic;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) acid α-hidroxibutiric din etanol;

d) acid β-hidroxibutiric din acid acrilic;

e) acid tartric din etenă;

f) metacrilat de metil din acetonă.

(49) Să se obţină prin reacţie Reformatski:

a) acid α-hidroxibutiric;

b) acid β-hidroxivalerianic;

c) acid 2-metil-3-hidroxipentanoic.

(50) Completaţi ecuaţiile următoarelor reacţii

a) $\text{benzaldehidă} + HCN \longrightarrow A \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} \text{acid mandelic}$

b) $\text{acetofenona} + HCN \longrightarrow B \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} \text{acid atrolactic}$,

c) $\text{acid atrolactic} \xrightarrow[-H_2O]{t^o} C \xrightarrow{HCl} D \xrightarrow{H_2O} \text{acid tropic}$

Precizaţi ce tip de izomerie prezintă acizii obţinuţi.

(51) Acidul citric se poate sintetiza pornind de la acetonă pe baza succesiunii următoarelor transformări:

$$\text{acetona} \xrightarrow[-2HCl]{2Cl_2} A \xrightarrow[-2KCl]{2KCN} B \xrightarrow{HCN} C \xrightarrow[-3NH_3]{6H_2O} D \text{(acid citric)}$$

Se cere:

a) scrierea ecuaţiilor reacţiilor chimice care au loc, cu identificarea structurii compuşilor A, B, C şi D;

b) structura compusului obţinut prin încălzirea acidului citric în prezenţă de H_2SO_4;

c) structura celor două anhidride ce se obţin de la acidul citric.

(52) Transpoziţia benzilică a α-dicetonelor este o metodă de obţinere a α-hidroxiacizilor. Se cere:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) formulaţi mecanismul acestei reacţii în cazul benzilului;

b) ce structura va avea compusul obţinut de la

$$HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-COOH \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ KOH}$$

acid cetopinic

(53) Explicaţi ce stereoizomeri se obţin la oxidarea cu peracizi a acidului fumaric, respectiv a acidului maleic.

(54) Aranjaţi următorii acizi în ordinea creşterii acidităţii lor: acid glicolic, acid acetic, acid cloracetic.

(55) Scrieţi reacţiile acidului α-hidroxibutiric cu:

a) HBr concentrat, $100^{o}C$;

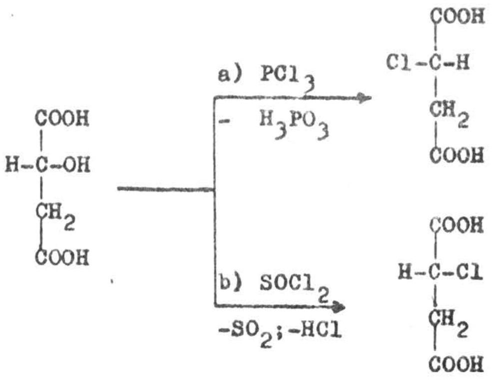
b) PCl_5 (2 moli);

c) $(CH_3CO)_2O$;

d) etanol, H^+;

e) H_2SO_4 diluat la cald.

(56) Comentaţi stereochimia reacţiilor acidului malic conform ecuaţiilor:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(57) Ce compuşi se formează prin încălzirea următorilor hidroxiacizi:

a) acid lactic;

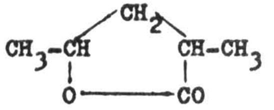
b) acid α-hidroxibutiric;

c) acid β-hidroxibutiric;

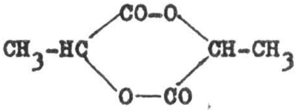
d) acid γ-hidroxicapronic;

e) acid δ-hidroxivalerianic.

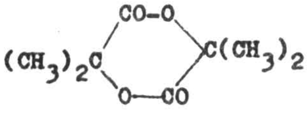
(58) a) Ce structură vor avea compuşii obţinuţi la hidroliza bazică a următoarelor substanţe



A



B



C

b) Cum reacţionează compusul A cu amoniacul, etanol în H_2SO_4 şi cu cianura de potasiu. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

(59) Completaţi succesiunea de reacţii indicând structura produşilor intermediari şi finali:

a) $\underset{\displaystyle Cl}{CH_2}-COOH \xrightarrow[t^o]{EtOH,H^+} A \xrightarrow{EtONa} B \xrightarrow[t^o]{NaOH\ dil.} C \xrightarrow{HCl\ dil.} D$;

b) $CH_3-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{CH_3MgI} E \xrightarrow[Cu]{[O]} F \xrightarrow{HCN} G \xrightarrow[t^o]{HCl\ dil.} H$;

c) $CH_2=CH-CHO \xrightarrow{HBr} I \xrightarrow{[O]} J \xrightarrow[t^o]{NaOH\ dil.} K \xrightarrow[-H_2O]{} W$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CHO \xrightarrow{EtONa} L \xrightarrow{\text{oxidare blândă}} M$;

e) $CH_2{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow N \xrightarrow{KCN} O \xrightarrow[t^o]{H_2SO_4 \text{ diluat}} P$.

(60) Stabiliţi structura compusului A cu formula $C_4H_8O_3$ care prin tratare cu etanol formează esterul B ($C_6H_{12}O_3$). Compusul A prin încălzire pierde apă şi formează substanţa C ($C_4H_6O_2$), care prezintă caracter acid. Substanţa C adiţionează brom şi prin oxidare energică cu $KMnO_4$ formează acid acetic şi acid oxalic.

(61) Să se stabilească structura hidroxiacidului A cu formula $C_5H_{10}O_3$, ştiind că prin tratare cu HI se transformă în acid izovalerianic, iar prin distilare pierde apă formând o combinaţie solubilă în soluţie de Na_2CO_3 şi care poate adiţiona uşor bromul.

(62) Prin fierberea unui halogenoacid A($C_4H_7BrO_2$) cu o soluţie apoasă de Na_2CO_3 se poate obţine un hidroxiacid B. Acesta prin încălzire se transformă într-o substanţă C ($C_8H_{12}O_4$) insolubilă în apă sau în soluţie de Na_2CO_3. Stiind că prin reducerea hidroxiacidului B cu HI se formează acid izobutiric să se stabilească structura compuşilor A şi C.

(63) Compusul A cu formula $C_3H_4O_5$ (t.f.=158°C) prin oxidare formează compusul B ($C_3H_2O_5$), iar prin acţiunea HI se obţine compusul C ($C_3H_4O_4$) care prezintă caracter acid. Substanţa C la tratare cu o bază formează D ($Na_2C_3H_2O_4$), iar prin încălzire formează CO_2 şi acid acetic. Ce structură are compusul A?

(64) Stabiliţi structura compusului A cu formula $C_3H_6O_3$ care prezintă caracter acid, formează cu etanolul un compus B ($C_5H_{10}O_3$)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar cu acidul acetic un compus C ($C_5H_8O_4$). La încălzirea compusului A se formează o nouă substanţă D ($C_6H_8O_4$).

(65) Acidul tropic obţinut din alcaloidul atropina $C_9H_{10}O_3$ dă o reacţie pozitivă la reacţia cu CrO_3/H_2SO_4 şi este oxidat de soluţia fierbinte de $KMnO_4$ la acid benzoic. Acidul tropic este transformat în acid hidratropic prin următoarea serie de reacţii:

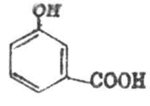
- acid tropic $\xrightarrow{HBr}$ $C_9H_9O_2Br$ $\xrightarrow{HO^-}$ $C_9H_8O_2$ (acidul atropic)
- acidul atropic $\xrightarrow{H_2/Ni}$ $C_9H_{10}O_2$ (acid hidratropic)

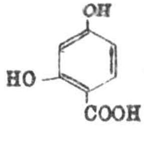
Se cere:

a) ce structuri sunt posibile pe baza datelor cunoscute pentru acizii tropic şi hidratropic;

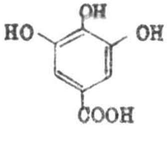
b) la tratarea clorurii de α-feniletil cu Mg în eter, urmată de carboxilare se obţine în final un acid a cărui amidă are acelaşi punct de topire cu amida acidului hidratropic. Punctul de topire mixt nu prezintă depresiuni. Ce structuri se pot propune acum pentru acizii tropic şi hidratropic.

(66) Cum pot fi sintetizaţi următorii acizi fenolici:

a) 

b) 

acid rezorcilic

c) 

acid galic

(67) Metoda Kolbe-Schmitt de carboxilare directă a fenoxizilor alcalini prezintă o importanţă deosebită în sinteza acizilor fenolici. Se cere:

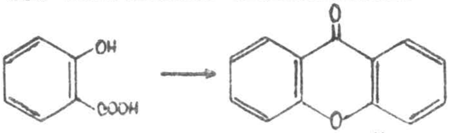
a) să se scrie ecuaţia reacţiei Kolbe-Schmitt precizându-se mecanismul acesteia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) să se explice de ce în condiţiile utilizării sării de potasiu se pot obţine în funcţie de temperatură, acid o-hidroxibenzoic sau acid p-hidroxibenzoic, iar în cazul utilizării sării de sodiu,nu .

(68) a) Aspirina este un acid acetilsalicilic; b) uleiul de wintergreen este esterul metilic al acestui acid. Indicaţi schematic obţinerea acestor doi compuşi pornind de la fenol.

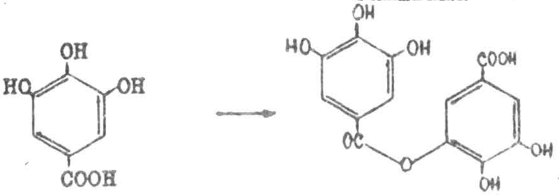
(69) Cum au loc următoarele transformări:

a) 

acid salicilic xantonă

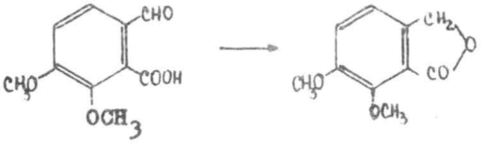
b)

cumarina

c) 

acid galic

acid m-galoilgalic

d) 

acid opianic meconina

Indicaţi condiţiile de reacţie şi precizaţi ce compuşi intermediari se formează.

(70) Aranjaţi compuşii de mai jos în ordinea acidităţii lor: acid acetilsalicilic, acetilsalicilat de etil, acid salicilic şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

salicilat de etil.

(71) Piperina, A ($C_{17}H_{19}O_3N$) este un alcaloid extras din piper. Este insolubil în apă, acizi diluaţi, baze diluate. La încălzire cu soluţii alcaline conduce la acid piperic B ($C_{12}H_{10}O_4$) şi o amină secundară ciclică piperidina ($C_5H_{11}N$). Acidul piperic este insolubil în apă, solubil în soluţie de NaOH şi $NaHCO_3$. Reacţionează rapid cu Br_2/CCl_4 când se obţine un compus C cu formula moleculară $C_{12}H_{10}O_4Br_4$. Prin oxidare menajată acidul piperic se transformă în acidul piperonilic D ($C_8H_6O_4$) şi acid tartric. La încălzirea acidului piperonilic cu HCl la 200^oC se obţine formaldehidă şi acid 3,4-dihidroxibenzoic (acid protocatehic).

Se cere:

a) ce fel de compus este piperina

b) ce structură au acidul piperonilic, acidul piperic şi piperina

c) propuneţi o sinteză a piperinei de la pirocatehină

(72) Să se obţină acid glioxilic din:

a) acid dicloracetic

b) etilenglicol

c) acid glicolic

d) acid formic.

(73) Să se obţină acid piruvic din:

a) clorură de acetil;

b) acid tartric;

c) alcool etilic;

d) acid propionic.

(74) Cum au loc următoarele transformări:

a) $H_3C{-}CH_2{-}CHO \longrightarrow H_3C{-}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}COOH$;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $H_3C-CH(Cl)-C(=O)-CH_3 \longrightarrow H_3C-C(=O)-CH(CH_3)-COOH$;

c) $H_3C-(CH_2)_2-COOH \longrightarrow H_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-COOH$;

d) $H_3C-C(=O)-CH_3 \longrightarrow H_3C-C(=O)-CH_2-CH_2-COOH$;

e) $H_3C-CH_2-COOH \longrightarrow H_3C-C(=O)-CH_2-CH(CH_3)-COOH$.

(75) **Completaţi ecuaţiile reacţiilor chimice:**

a) $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{HNO_2} A \rightleftharpoons A' \xrightarrow[t^o]{H_2O/H^+} B + CO_2$;

b) acid tartric $\xrightarrow[-H_2O]{H^+/t^o} C \rightleftharpoons C' \xrightarrow[-CO_2]{t^o}$ acid piruvic;

c) $CH_3-NO_2 + CH_2O \xrightarrow{HO^-} D$;

d) fumarat de etil + nitrometan $\xrightarrow{HO^-}$ E;

e) $CH_3-CO-CHO \xrightarrow{\text{reactiv Tollens}} F$;

f) acetonă + dietilsuccinat $\xrightarrow{EtONa} G \xrightarrow[-EtOH]{} H$.

(76) **Atribuiţi fiecăruia din următorii acizi: acid propionic, acid levulic, acid acetilacetic şi acid piruvic, constanta de ionizare corespunzătoare:** $3,2\times10^{-3}$; $1,34\times10^{-5}$; $2,4\times10^{-5}$; $2,62\times10^{-4}$. **Motivaţi alegerea făcută.**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(77) Cum reacționează acidul glioxilic cu:

a) bisulfit de sodiu;

b) NH_2OH;

c) reactiv Tollens;

d) NaOH.

(78) Cum reacționează acidul piruvic cu:

a) H_2SO_4 diluat, 150°C;

b) H_2SO_4 concentrat 60-80°C;

c) soluție amoniacală de săruri de argint (Tollens).

(79) Acidul levulic este acidul γ-cetovalerianic.

Unele din proprietățile sale sunt indicate în următoarele scheme:

a) acid levulic $\xrightarrow[-HBr]{Br_2}$ A $\xrightarrow[-HBr]{HO^-}$ acid β-acetilacrilic $\longrightarrow$

$\xrightarrow{HBr}$ acid α-bromlevulic;

b) acid levulic $\longrightarrow$ γ-hidroxi-lactona tautomeră $\longrightarrow$

$\xrightarrow[-CH_3COOH]{(CH_3CO)_2O}$ B;

c) acid levulic $\xrightarrow[Na/Hg]{\text{reducere blândă}}$ acid γ-hidroxi-valerianic $\xrightarrow[-H_2O]{t^o}$ $\longrightarrow$ lactonă

acid levulic $\xrightarrow{\text{reducere energică}}$ acid valerianic

d) sarea de potasiu a acidului levulic $\xrightarrow{\text{electroliză}}$ C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(80) Esterul unui cetoacid A, a fost redus, apoi supus acţiunii succesive a HBr, Na_2CO_3, KCN. Nitrilul B obţinut a condus prin saponificare la acidul α-metilglutaric. Ce ester A a fost utilizat în secvenţa de reacţie?

(81) Indicaţi mecanismul reacţiei de condensare Claisen. Se cere să se precizeze:

a) cum se poate obţine practic un randament crescut de β-cetoester;

b) de ce anionul $CH_3-CO-\overset{\ominus}{\ddot{C}}H-COOR$ nu este scindat de baze;

(82) Ce produşi se obţin de la următorii compuşi în prezenţa etoxidului de sodiu:

a) butirat de etil;

b) fenilacetat de etil;

c) pimelat de etil;

d) formiat de etil şi propionat de etil;

e) oxalat de etil şi etil glutarat.

(83) Cum pot fi sintetizaţi prin condensare Claisen următorii compuşi:

a) $C_6H_5-CO-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$;

b) $C_6H_5-CH_2-CO-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$;

c) $C_2H_5OOC-CO-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$;

d) $C_6H_5-\underset{CHO}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$;

e) $C_2H_5OOC-\overset{CHO}{\overset{/}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(84) Care din următoarele metode este mai des utilizată pentru sinteza esterului benzoil acetic:

a) acţiunea etoxidului de sodiu asupra unui amestec de acetat de etil şi benzoat de etil;

b) tratarea esterului acetilacetic sodat cu clorură de benzoil.

(85) Propuneţi o modalitate practică, uşor de realizat şi rapidă pentru a putea face distincţie între:

a) acetilacetat de etil şi malonat de etil;

b) acetilacetat de etil şi dietilacetilacetat de etil;

c) 2,4-hexandiona şi 2,5-hexandiona;

d) malonat de metil şi malononitril.

(86) Explicaţi de ce alcoolii au punct de fierbere mai ridicate decât cetonele corespunzătoare în timp ce forma enolică a esterului acetilacetic are un punct de fierbere mai coborât decât al formei cetonice.

(87) Esterul acetilacetic din comerţ conţine 7,4% produs în formă enolică şi 92,6% produs în formă cetonică. Ce cantitate de brom trebuie să se adauge la un gram ester pentru ca acesta să nu dea coloraţie cu $FeCl_3$ (chiar după un timp îndelungat).

(88) Scrieţi reacţiile esterului acetilacetic cu:

a) HCN, apoi hidroliză, t^o;

b) $NaHSO_3$;

c) NH_2OH;

d) Br_2;

e) CH_3COCl/Py;

f) CH_3MgI în exces, urmată de hidroliză.

(89) Esterul acetilacetic există sub forma a două structuri tautomere: Se cere:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) scrieţi formulele pentru esterul acetilacetic în forma enolică şi respectiv cetonică;

b) indicaţi mecanismul tautomeriei ceto-enolice în mediu bazic şi respectiv în mediu acid;

c) reprezentaţi configuraţiile Z, respectiv E ale formei enolice ale esterului acetilacetic şi explicaţi care din ele este mai stabilă.

(90) Aranjaţi următorii compuşi în ordinea creşterii acidităţii lor: CH_3-CH_2-COOH, CH_3-$COCH_3$, CH_3-CH_2-OH, CH_3COCH_2-$COOC_2H_5$.

(91) Să se sintetizeze cu ajutorul esterului acetilacetic următorii compuşi:

a) metil-izobutil-cetona;

b) 3-metil-2-pentanona;

c) 5-metil-2-heptanona;

d) 2,4-pentandiona (acetilacetona);

e) 2,5-hexandiona (acetonilacetona).

(92) Cetonele obţinute prin sinteza cu ester acetilacetic dau întotdeauna reacţie haloformă. Cum explicaţi acest lucru?

(93) Cum pot fi sintetizaţi următorii acizi cu ajutorul esterului acetilacetic:

a) acid propionic;

b) acid izovalerianic;

c) acid glutaric;

d) acid succinic;

e) acid γ-hidroxi-valerianic

f) acid 4-ceto-2-metil-pentanoic.

(94) De ce este mai convenabil să se utilizeze esterul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

malonic şi nu esterul acetilacetic în sinteza acizilor carboxilici

(95) Completaţi următoarele reacţii:

a) $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa} A \xrightarrow{I_2} B \xrightarrow[H^+]{H_2O} C$

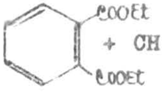
b) $(CH_2)_2(CH_2Br)_2 \xrightarrow[EtONa]{CH_2(COOC_2H_5)_2} D \xrightarrow[-CO_2,\ -2EtOH]{H_2O} E \xrightarrow[H^+]{EtOH} F \longrightarrow$

$\xrightarrow[EtONa]{CH_3COOC_2H_5} G \xrightarrow[t^o]{H_3O^+} H$

c) $CH_3-CH_2-COOEt \xrightarrow[EtONa]{(COOEt)_2} I \xrightarrow[t^o,\ -CO_2]{H_2SO_4\ diluat} J$

d) β-metilpimelat de etil $\xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ EtO^-} K\ (C_{10}H_{16}O_3) \longrightarrow$

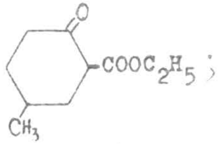
$\xrightarrow[2.\ (CH_3)_2CHI]{1.\ EtO^-} L\ (C_{13}H_{22}O_3) \xrightarrow[2.\ H^+,\ t^o]{1.\ HO^-,\ t^o}$ 2-izopropil-5-metilciclohexanona

e)  $+\ CH_3COOEt \xrightarrow{EtO^-} M \xrightarrow{CH_3COOH} N \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$\longrightarrow O\ (C_9H_6O_2)$

(96) Cum pot fi sintetizaţi următorii compuşi:

a) $(CH_3)_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOC_2H_5$;

b) 

c) $CH(COCH_3)_3$;

d) acid levulic din acid acetic;

e) acid 3,4-dimetilhexandioic de la 2-butena;

f) 3,4-izopropilhexan-2,5-dionă din ester acetilacetic.

(97) Compusul A cu formula moleculară $C_{13}H_{15}O_4$ prin hidroliză în mediu acid conduce la benzoilacetonă. Ce structură are compusul A şi cum poate fi sintetizat din acetat de etil.

(98) Acţiunea succesivă a etoxidului de sodiu, bromurii de n-propil, amidurii de sodiu, bromurii de izopropil asupra esterului acetilacetic urmată de scindarea acidă, conduce la un compus A cu formula $C_9H_{18}O$. Acest compus A formează precipitate cristaline cu semicarbazida, anilina şi nu reacţionează cu reactivul Tollens. Ce structură are compusul A?

(99) Sfingosina este 2-amino-4-octadecen-1,3-diolul. Se cere să se indice numărul stereoizomerilor cu precizarea particularităţilor structurale care le determină apariţia.

(100) Efedrina este un compus cu acţiune vasoconstrictoare remarcabilă care se utilizează în numeroase preparate farmaceutice. Structura sa a fost confirmată prin următoarele reacţii:

a) propiofenonă $\xrightarrow{Br_2}$ A $\xrightarrow{CH_3NH_2}$ B $\xrightarrow{[H]}$ efedrina

b) fenilpropandiona $\xrightarrow[-H_2O]{CH_3NH_2}$ C $\xrightarrow{[H]}$ efedrina

Completaţi schemele şi indicaţi denumirea raţională a efedrinei.

(101) Fiind cunoscută structura efedrinei indicaţi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) natura şi numărul stereoizomerilor pe care îi poate prezenta;

b) configuraţia (R-S) a izomerului eritro, seria D, care este compusul principal cu activitate fiziologică.

(102) Cloramfenicolul este p-nitrofenil-2-dicloracetamidă-propandiol-1,3; Se cere:

a) reprezentarea structurii izomerilor sterici cu ajutorul formulelor de proiecţie;

b) determinarea configuraţiei absolute a izomerului S(-) treo care prezintă activitate fiziologică.

(103) Adrenalina sau epinefrina este primul hormon izolat în stare pură cristalizată (1901); datorită acţiunii sale fiziologice (vasoconstrictor, neurotransmiţător, regulator al metabolismului glucidelor) se utilizează ca medicament. Se cere:

a) scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice pentru obţinerea adrenalinei conform schemei de mai jos:

pirocatehină + clorura acidului monocloracetic $\longrightarrow$

$\xrightarrow{1:1}$ A $\xrightarrow[\text{Fries}]{\text{transpoziţie}}$ B $\xrightarrow{CH_3-NH_2}$ C $\xrightarrow{[H]}$ adrenalină;

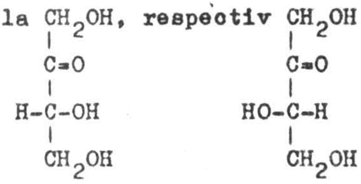
b) numărul stereoizomerilor posibili ai adrenalinei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

GLUCIDE

(1) a) Pornind de la D-glicerinaldehida, respectiv L-glicerinaldehida, construiţi familia configurativă D, respectiv L, a aldozelor. Scrieţi şi denumiţi reprezentanţii fiecărei familii (folosiţi formule de proiecţie aciclice).

b) Pornind de la



construiţi familia configurativă D, respectiv L, a cetozelor. Scrieţi şi denumiţi reprezentanţii fiecărei familii configurative.

c) Formulaţi asemănări şi deosebiri în privinţa modului (practic şi teoretic) de obţinere a familiei aldozelor şi respectiv cetozelor.

(2) Scrieţi:

a) formule de proiecţie Fischer (aciclice) pentru o aldohexoză şi o cetohexoză

b) marcaţi atomii de carbon chirali

c) prevedeţi numărul de stereoizomeri în fiecare caz

(3) Reprezentaţi prin formule de proiecţie Fischer (aciclice şi ciclice) structura speciilor chimice ce apar în soluţie pentru:

a) D-glucoză d) D-galactoză

b) D-fructoză e) L-sorboză

c) D-riboză f) D-manoză

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(4) **Pentru monoglucidele mai sus indicate, se cere:**

a) **reprezentaţi prin formule perspectivice Haworth structurile speciilor chimice din soluţie**

b) **denumiţi speciile chimice în fiecare caz**

(5) Pornind de la D-glucoză definiţi următoarele noţiuni:

a) enantiomer

b) epimer

c) diastereoizomer

d) anomer

Exemplificaţi folosind formule de proiecţie aciclice.

(6) a) Ce se înţelege prin mutarotaţie?

b) Care este cauza apariţiei acestui fenomen?

c) Ce se înţelege prin mutarotaţie lentă, respectiv rapidă?

d) Mecanismul mutarotaţiei în cataliză acidă

e) Mecanismul mutarotaţiei în cataliză bazică

(7) Pentru D-glucoză prezentaţi:

a) argumente experimentale în favoarea structurii aciclice

b) argumente experimentale în favoarea structurii ciclice

(8) a) Reprezentaţi formulele conformaţionale pentru α- şi β-D-glucopiranoză

b) In fiecare caz notaţi orientarea axială, respectiv ecuatorială, a fiecărui substituent şi apreciaţi stabilitatea anomerilor.

c) Reprezentaţi formula conformaţională a α-D-glucopiranozei având grupa $-CH_2OH$ în poziţie axială

d) α-D-Glucopiranoza prezintă un echilibru conformaţional sau este omogen conformaţională? Explicaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(9) Folosind sistemul Cahn-Ingold-Prelog denumiţi raţional (ştiinţific):

a) D-glucoza

b) D-galactoza

c) D-fructoza

d) D-riboza

e) L-sorboza

f) 2-desoxi-D-riboza

(10) Combinaţi clasa de compuşi (din stânga) cu structura corespunzătoare (din dreapta):

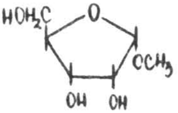
a) o aldohexoză

b) o hexuloză

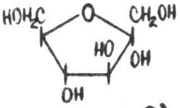
c) o aldopentapiranoză

d) o aldopentafuranoză

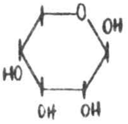
e) o aldopentafuranozidă



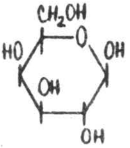
1)



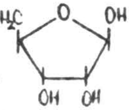
2)



3)



4)

5)


(11) Pentru fiecare structură din exerciţiul (10) se cere denumirea compusului căruia îi aparţine, indicând:

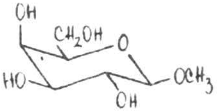
a) familia D sau L

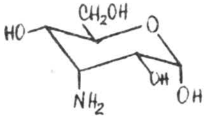
b) anomerul α sau β

(12) Reprezentaţi prin formule Haworth structurile pentru următorii compuşi:

a) β-D-altropiranoză

b) α-D-arabinofuranoză

c)


d)


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(13) Apreciaţi **stabilitatea conformaţională pentru:**

a) α sau β **-D-galactopiranoză**

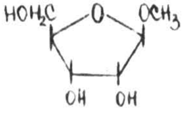
b) α sau β **-D-fructofuranoză**

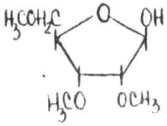
c) α sau β **-D-manopiranoză**

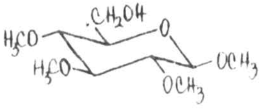
d) α sau β **-L-arabinopiranoza**

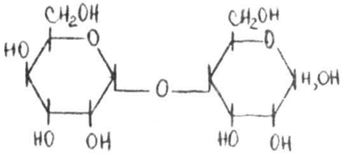
e) α sau β **-D-xilopiranoza**

(14) Dintre compuşii de mai jos care nu prezintă **mutarotaţie?** Explicaţi şi generalizaţi condiţia structurală pentru ca o glucidă să prezinte mutarotaţie.

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 6-(α-D-galactopiranozil)-β-D--glucopiranoză

(15) a) Care dintre compuşii din exerciţiul (14) sunt reducători?

b) Ce reactivi se folosesc în laborator pentru a evidenţia proprietăţile reducătoare ale unei glucide?

c) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc şi denumiţi compuşii formaţi.

(16) Epimeri şi epimerizare:

a) definiţi cele două noţiuni

b) scrieţi formulele Fischer ale epimerilor D-glucozei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) cum se evidenţiază practic glucidele aflate în relaţia de epimerie

d) scrieţi mecanismul de epimerizare a unei glucide în mediu bazic

(17) La tratarea D-fructozei cu reactiv Fehling în soluţie se identifică un amestec de anioni ai acidului D-gluconic şi ai acidului D-manonic. Se ştie că cetonele nu reacţionează cu agenţii chimici de oxidare. De ce cetozele sunt o excepţie? Explicaţi această comportare constatată experimental.

(18) Indicaţi prin formule Haworth principalii produşi în reacţiile:

a) D-glucoză + $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{H^+}$?

b) D-galactoză + $CH_3OH \xrightarrow{H^+}$?

c) D-fructoză + $C_2H_5OH \xrightarrow{H^+}$?

d) β-O-metil-D-ribofuranozida $\xrightarrow[t^o]{H_2O/H^+}$?

e) β-D-arabinopiranoza + $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H^+}$?

f) β-D-glucopiranoza + $C_6H_5-CHO \xrightarrow{H^+}$?

g) α-D-xilofuranoza + $(C_6H_5)_3CCl \longrightarrow$?

h) β-L-sorbofuranoza + Ts-Cl $\longrightarrow$? (Ts = tosil)

i) β-pentaacetil-D-glucopiranoza + HBr $\longrightarrow$?

j) α-D-lixofuranoza + $(CH_3CO)_2O \longrightarrow$?

k) D-manoza + $(CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{NaOH}$?

(19) Pornind de la D-glucoză să se reprezinte cu ajutorul formulelor de proiecţie Fischer:

a) toţi produşii de oxidare ce se pot obţine

b) ce reactivi se utilizează pentru obţinerea produşilor de la punctul a)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) denumirea produşilor obţinuţi

(20) Pornind de la D-fructoză, să se reprezinte prin formule de proiecţie Fischer:

a) produşii de reducere obţinuţi

b) reactivii utilizaţi pentru reducere

c) denumirea produşilor de reducere obţinuţi

d) comparaţi cu produşii de reducere obţinuţi pornind de la D-glucoză. Explicaţi şi generalizaţi observaţia

(21) Identificaţi compuşii A, B, C, D (obţinuţi din D-glucoză prin oxidare sau reducere .) pe baza produşilor de reacţie din următoarele reacţii chimice:

$$A + 4\ HIO_4 \longrightarrow 3\ HCOOH + CH_2O + OHC\text{-}COOH$$

$$B + 5\ HIO_4 \longrightarrow 4\ HCOOH + 2\ CH_2O$$

$$C + 3\ HIO_4 \longrightarrow 2\ HCOOH + 2\ OHC\text{-}COOH$$

$$D + 4\ HIO_4 \longrightarrow 4\ HCOOH + OHC\text{-}COOH$$

(22) a) Indicaţi care D-aldohexoze pot conduce la hexitoli optic inactivi (mezoforme) ?

b) Denumiţi-le şi reprezentaţi-le prin formule Fischer (aciclice)

c) Se mai pot obţine mezoforme şi pe calea altei reacţii?

d) Generalizaţi transformările chimice cu acest efect

(23) Utilizând formule de proiecţie Fischer reprezentaţi lactonele ce se pot obţine în cazul:

a) acidului D-gluconic

b) acidului D-glucozaharic

c) acidului 2-ceto-L-gulonic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(24) Aplicaţi metoda Kiliani-Fischer de creştere a catenei în cazul:

a) D-glicerinaldehidei

b) D-ribozei

c) D-arabinozei

d) D-treozei

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc şi denumiţi produşii finali obţinuţi.

(25) In sintezele de la exerciţiul (24) se formează în fiecare caz doi compuşi (două aldoze). Se cere:

a) explicarea acestui fapt

b) relaţia în care sunt cei doi compuşi obţinuţi prin aceste reacţii

c) aprecierea cantităţilor (egale sau nu) în care se obţin cei doi compuşi şi de ce; explicaţi

(26) Folosind una din metodele de degradare cunoscute (Wohl, Ruff, Weerman) indicaţi ce produşi se obţin (X,Y,Z,W) pornind de la:

a) D-glucoză ⟶ X ⟵ A

b) L-arabinoză ⟶ Y ⟵ B

c) D-altroză ⟶ Z ⟵ C

d) L-guloză ⟶ W ⟵ D

Indicaţi de asemenea şi structurile compuşilor A, B, C, D (diferiţi de D-glucoză, L-arabinoză, D-altroză şi L-guloză) care tot prin degradare conduc la aceiaşi compuşi notaţi cu X,Y,Z,W.

(27) Indicaţi cum se pot realiza transformările:

a) o aldoză în aldoza epimeră

b) o aldoză în cetoza epimeră

c) o cetoză în aldozele epimere

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplificaţi în cazul D-ribozei.

(28) Pornind de la D-riboză specificaţi:

a) tipurile de grupări hidroxil din moleculă

b) proprietăţile specifice grupării hidroxil semiacetalic (glicozidic)

c) proprietăţile specifice grupării hidroxil primare

d) reactivii utilizaţi în reacţia de eterificare a grupelor hidroxil

(29) Pentru α-O-metil-D-glucopiranozida se cere:

a) structura reprezentată prin formulă Fischer, Haworth şi conformaţională

b) să se indice dacă prezintă mutarotaţie

c) să se scrie produşii de reacţie cu acidul periodic şi să se compare cu produşii de reacţie ai α-O-metil-D-glucofuranozidei cu acelaşi reactiv; trageţi concluzia utilităţii reacţiei glicozidelor cu acidul periodic

(30) Acizi uronici:

a) definiţi şi reprezentaţi structura generală a unui acid uronic

b) apreciaţi ce proprietăţi chimice va prezenta un astfel de compus

c) apreciaţi dacă un acid uronic va prezenta mutarotaţie

d) importanţa biologică a acizilor uronici

(31) Fiind dată schema de reacţie:

$$\text{D-Galactopiranoza} \xrightarrow[-2\,H_2O]{2CH_3-CO-CH_3/H_2SO_4} A \xrightarrow{\text{oxidare}} B \xrightarrow[-2CH_3-CO-CH_3]{H_2O/H_2SO_4} C \rightleftharpoons C'$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se cere:

a) scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc şi identificaţi structurile compuşilor notaţi cu A, B, C şi C'

b) denumiţi compuşii A, B, C şi C'

c) compusul C prin tratare cu HCl la cald suferă o reacţie de decarboxilare conducând la compusul D; cum se numeşte D?

d) scrieţi structura compusului rezultat prin reacţia acidului D-galacturonic cu fenolul

(32) Propuneţi o metodă convenabilă (realizabilă în laborator) pentru a deosebi, pe baza proprietăţilor fizice sau chimice:

a) glucoza de zaharoză

b) D-glucoza de D-sorbitol

c) α-O-metil-D-glucopiranozida de 2-O-metil-D-glucopiranoza

d) pentanal de D-arabinoză

e) 2,3-pentandiol de 2,4-pentandiol

f) D-ribono-γ-lactona de D-riboză

g) D-glucoza de L-glucoză

h) D-lixoză de D-xiloză

i) D-manoză de acid D-manonic

j) D-glucoză de D-galactoză

k) D-glucoză de -metil-O-D-glucozida

(33) Metodele chimice pentru stabilirea naturii ciclului în structura unei monoglucide se bazează pe reacţia de metilare.

Se cer: a) argumente experimentale pentru prezenţa ciclului piranozic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) argumente experimentale pentru prezența ciclului furanozic

Exemplificați în cazul D-glucopiranozei și D-glucofuranozei.

(34) Acțiunea acizilor asupra monoglucidelor servește la deosebirea unei aldopentoze de o aldohexoză.

a) scrieți ecuațiile reacțiilor chimice ce au loc și denumiți produșii finali obținuți

b) cunoașteți aplicații la nivel industrial ale acțiunii acizilor asupra monoglucidelor?

(35) a) Ce sunt osazonele ?

b) Cum se obțin ele ?

c) La ce servesc ?

d) La ce conduc prin hidroliză ?

e) Ce se obține prin acțiunea sistemului Zn/CH_3COOH asupra produsului de hidroliză ?

f) Ce se obține prin acțiunea apei de brom asupra produsului de hidroliză ?

(36) a) Ce sunt glicozidele ?

b) Cum se obțin ?

c) Cum se pot clasifica din punct de vedere al structurii chimice (configurația legăturii glicozidice)

(37) Aminoglucidele și glicozilaminele sunt derivați ai glucidelor

a) definiți din punct de vedere structural cele două clase de compuși și indicați formula lor generală

b) fiind dați următorii compuși: 2-amino-2-desoxi-D-glucoza (glucozamina)$^{(1)}$, 2-amino-2-desoxi-D-galactoza (galactozamina)$^{(2)}$, α-amino-D-glucopira-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

noza[3], adenosina[4], desoxiuridina[5], indicaţi cărei clase de compuşi aparţine fiecare.

(38) Acidul ascorbic, cunoscut şi sub denumirea de vitamina C este un derivat al monoglucidelor. Se cere:

a) sinteza sa pornind de la D-glucoză

b) indicaţi particularitatea structurală care este corelată cu proprietăţile sale biologice

c) reprezentaţi structura acidului ascorbic prin formulă de tip Haworth

d) scrieţi transformarea chimică ce asigură proprietăţile redox ale vitaminei C

(39) a) Substanţa A conduce prin reducere la substanţa B care prin acetilare se transformă în substanţa C care are greutatea moleculară cu 210 u.a.m. mai mare ca a substanţei B

b) Substanţa C prezintă activitate optică

c) Substanţa A conduce prin metoda constructivă Kiliani-Fischer la D-manoză

Cunoscând aceste date să se precizeze care este structura monoglucidei A. Să se indice dacă metoda Kiliani-Fischer se aplică o singură dată pentru a obţine D-manoza şi dacă se obţine doar această aldohexoză în sinteză. Să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc şi să se denumească compuşii A, B, C.

(40) După oxidarea cu HIO_4, metil-glicozida Z conduce la acelaşi produs cu cel obţinut de la α-metil-glicozidele D-aldohexozelor, totuşi compusul Z nu consumă decât un mol de HIO_4 şi nu conduce la formarea de acid formic. Se cere să se indice:

a) câţi atomi de carbon sunt în molecula compusului Z

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

și care este natura ciclului

b) pentru câți atomi de carbon cunoașteți configurația

c) când compusul Z este metilat total, hidrolizat în condiții blânde (parțial) și apoi oxidat energic se obține acidul dimetil (-) tartric

d) structura compusului Z

(41) Acidul L-ascorbic (vitamina C) posedă în soluție apoasă două grupări acide caracterizate prin $pK_1 = 4,2$ și respectiv $pK_2 = 11,6$.

a) indicați care sunt cei doi protoni mobili și justificați

b) ținând cont de mezomerie și legături de hidrogen explicați diferența importantă între valorile pK indicate

(42) I. Care este structura D-xilozei știind următoarele:

a) este o aldopentoză optic activă

b) prin reducere conduce la un pentitol optic inactiv

c) prin degradare Ruff conduce la acid (-) tartric

II. Care este structura D-lixozei știind că prin reacție cu fenilhidrazina conduce la aceeași osazonă ca și D-xiloza

III. In ce relație stereochimică este D-xiloza față de D-lixoza.

(43) Pornind de la D-glucopiranoză se cere:

a) structura tuturor diglucidelor posibile nereducătoare, reprezentate prin formule Haworth

b) denumirea rațională a dizaharidelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(44) Pornind de la D-glucopiranoză se cere:

a) structura tuturor diglucidelor reducătoare posibile având legături 1-4

b) denumirea raţională a acestor diglucide

(45) Pornind de la D-glucopiranoză se cere:

a) structura tuturor diglucidelor reducătoare posibile având legături 1-6

b) denumirea raţională a acestor diglucide

(46) Care este structura şi denumirea compuşilor A, B, şi C ştiind următoarele:

a) A este o monoglucidă care prin reducere cu $NaBH_4$ conduce la hexitolii B şi C

b) hexitolul B se obţine prin reducerea D-gulozei

c) hexitolul C se obţine prin reducerea D-idozei

(47) Sinteza (+) gulozei (care a jucat un rol important în determinarea configuraţiei D-(+)-glucozei) a fost realizată de Fischer prin succesiunea următoare:

$$\text{D-(+)-glucoză} \xrightarrow{HNO_3} \text{acid (+) glucaric} \xrightarrow[-H_2O]{} \text{A + B (lactone)}$$

$$\text{A} \xrightarrow{Na/Hg} \text{C (acid onic)} \xrightarrow[-H_2O]{} \text{G (lactonă)} \xrightarrow{Na/Hg/H^+} \text{D(+)glucoză}$$

$$\text{B} \xrightarrow{Na/Hg} \text{E (acid onic)} \xrightarrow[-H_2O]{} \text{F (lactonă)} \xrightarrow{Na/Hg/H^+} \text{(+)guloză}$$

Se cere:

a) scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice indicate şi reprezentaţi structura compuşilor A - F

b) apreciaţi cărei familii configurative îi aparţine (+)guloza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(48) Când α-metil-L-arabinozida sau β-metil-D-xilozida este metilată, hidrolizată şi apoi oxidată cu acid azotic, se obţine acid trimetoxiglutaric. Se cere:

a) forma ciclului aldopentozidelor de mai sus

b) apreciaţi produşii reacţiei de oxidare cu HIO_4 ale acestor aldopentozide

(49) Când α-metil-D-fructozida este metilată, hidrolizată şi oxidată cu $KMnO_4$ şi apoi cu HNO_3, se obţine un acid trimetoxiglutaric. Se cere:

a) forma ciclului în cazul acestei 2-cetohexozide

b) în ce relaţie se află acidul obţinut în acest caz faţă de acidul obţinut pornind de la α-metil-L-arabinozida

(50) Indicaţi structura, utilizând formule de proiecţie Fischer şi denumiţi produşii de reacţie ai D (+)glucozei cu:

a) hidroxilamina

b) fenilhidrazina (1:1)

c) H_2/Ni

d) HNO_3 diluat

e) HNO_3 concentrat

f) apă de brom

g) HIO_4

h) anhidridă acetică

i) CH_3OH/HCl

j) CH_3OH/HCl; apoi $(CH_3)_2SO_4/NaOH$

k) fenilhidrazină în exces, hidroliză, reducere/H^+

l) ciclohexanonă/H^+; apoi H_2O/H^+

m) p-toluensulfoclorură; NaI; reducere

(51) Există doi acizi uronici A şi B ce se pot obţine de la D-fructoză. Se cere:

a) structura lor (reprezentată prin formule Fischer şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Haworth)

b) numele şi familia acizilor onici obţinuţi din fiecare acid fructuronic posibil, prin reducerea grupării carbonil

(52)a)Care este structura unei monoglucide A ($C_5H_{10}O_5$)

ştiind că: - reduce soluţia Fehling

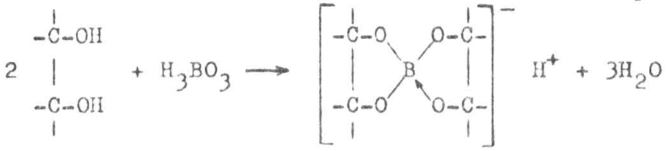
- prin oxidare energică conduce la un acid zaharic optic inactiv

- prin degradare Ruff urmată de oxidare energică conduce la acid mezotartric

b) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc, specificând condiţiile de reacţie şi denumirea compuşilor ce se obţin

c) Cărei familii configurative aparţine compusul A

(53) Un cis-diol creşte conductivitatea electrică a unei soluţii de acid boric datorită formării unui acid complex:



a) diolul obţinut din ciclohexenă prin reacţia cu $KMnO_4$ va creşte la fel conductivitatea ca şi diolul obţinut prin acţiunea acidului peracetic asupra ciclohexenei ? Explicaţi ţinând cont de stereochimia reacţiei de oxidare a ciclohexenei cu diferiţi agenţi oxidanţi

b) indicaţi structura tuturor metil-D-aldopentapiranozidelor care nu măresc conductivitatea soluţiei de acid boric

c) explicaţi următoarele: conductivitatea unei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluţii de α-D-glucopiranoză în soluţie apoasă de acid boric descreşte gradat în timp până la atingerea unei valori de echilibru

d) explicaţi următoarele: conductivitatea unei soluţii de β-D-glucopiranoză în soluţie apoasă de acid boric creşte gradat în timp, până la atingerea unei valori de echilibru

(54) Prin acţiunea unor baze slabe ($Ca(OH)_2$), alcalii diluate (NaOH, KOH) sau baze organice (piridină, chinolină) asupra unei monoglucide are loc transformarea acesteia în epimerii săi până la stabilirea unui echilibru. Astfel din D-glucoză, sub acţiunea apei de var, după cinci zile, se obţine un amestec de 63,5% D-glucoză, 31% D-fructoză şi 2,5% D-manoză. Formulaţi mecanismul acestei transformări, cunoscută şi sub numele de transpoziţia Bruyn -van Eckenstein.

(55) Trei aldohexoze diferite A, B, C se caracterizează prin următoarele date experimentale:

- compuşii A şi B conduc la acelaşi hexitol dar la osazone diferite
- compuşii B şi C conduc la aceeaşi osazonă dar la hexitoli diferiţi
- compusul C aparţine seriei D şi prin oxidare energică conduce la un acid zaharic optic activ

Se cere:

a) structura compuşilor A, B, C

b) denumirea compuşilor A, B, C, cu precizarea familiei configurative în care se încadrează

(56) Care este structura compusului X ($C_6H_{12}O_6$) ştiind că:

a) este optic activ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) reduce soluţia Fehling

c) $X \xrightarrow{HCN} Y \xrightarrow{H_2O} Z \xrightarrow{HI/P/t^oC}$ acid 2-metil-hexanoic

d) $X \xrightarrow{H_2N-NH-C_6H_5(exces)}$ D-glucosazonă

e) $X \xrightarrow{CH_3OH/H^+} W \xrightarrow{HIO_4}$ nu se formează HCOOH

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc şi denumiţi compuşii.

(57) Desoxiglucidele sunt glucidele în care o grupare hidroxil este înlocuită cu un atom de hidrogen.

- scrieţi structura pentru:a) 2-desoxi-D-riboză, b) 6-desoxi-L-manoza (L-ramnoza), c) 6-desoxi-L-galactoza (L-fucoza), des întâlniţi în compuşii naturali
- scrieţi produşii de reacţie ai: d) D-ribozei şi e) 2-desoxi-D-ribozei cu fenilhidrazină în exces şi denumiţi produşii obţinuţi
- identificaţi structura compuşilor conform schemei de mai jos:

  L-galactoza $\xrightarrow{Ts-Cl}$ A $\xrightarrow{NaI}$ B $\xrightarrow{reducere}$ L-fucoza
- indicaţi produşii obţinuţi prin acţiunea acizilor minerali, la cald, asupra: g) D-manozei şi h) D-ramnozei

(58) a) Indicaţi monoglucidele care participă în procese biochimice importante cum sunt: fermentaţia alcoolică, glicoliza, fotosinteza.

b) Indicaţi structura principalilor esteri fosforici din procesele biochimice anterior enumerate.

(59) Fermentaţia alcoolică şi glicoliza sunt procese biochimice de importanţă fundamentală pe care le suferă D-glucoza,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

monoglucida cea mai răspândită în natură.

a) scrieţi etapele caracteristice şi produşii finali în procesul de fermentaţie alcoolică şi respectiv glicoliză

b) evidenţiaţi asemănările şi deosebirile dintre cele două procese biochimice anaerobe

c) efectuaţi bilanţul energetic în cazul fiecărui proces biochimic

(60) Acidul piruvic este compusul cheie al transformărilor biochimice ale glucidelor. Indicaţi produşii reacţiilor de:

a) oxidare totală

b) decarboxilare oxidativă

c) carboxilare

d) ciclul Krebs

(61) Salicilina, având formula moleculară $C_{13}H_{18}O_7$, este un compus natural ce se găseşte în frunzele şi ramurile de salcie. Cercetându-se reactivitatea acestui compus s-a constatat că:

- prin hidroliză în prezenţă de emulsină se obţin D-glucoză şi alcool salicilic
- nu reduce soluţia Fehling
- prin oxidare cu HNO_3 conduce la un compus care hidrolizează la D-glucoză şi aldehidă salicilică
- prin metilare conduce la un pentametilderivat care hidrolizează cu obţinere de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză

Se cere:

a) scrierea ecuaţiilor reacţiilor chimice indicate

b) structura salicilinei reprezentată prin formulă

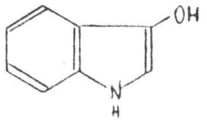
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Haworth şi conformaţională

c) apreciaţi dacă salicilina prezintă mutarotaţie

d) precizaţi cărei clase de compuşi îi aparţine

(62) Indicanul, având formula moleculară $C_{14}H_{17}O_6N$, se găseşte în plantele indigofere şi conduce la următoarele date experimentale:

- prin hidroliză în prezenţa emulsinei se obţin D-glucoză şi indoxil 

- nu reduce reactivul Fehling
- prin metilare se obţine tetrametilindicanul, care prin tratare cu metanol şi acid clorhidric conduce la indoxil şi 1,2,3,4,6-pentametil-D-glucozidă

Se cere:

a) scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc

b) structura indicanului reprezentată prin formulă Haworth şi conformaţională

c) clasa de compuşi căreia îi aparţine

(63) Când borneolul este introdus în alimentaţia unui animal de experienţă se constată că acest compus toxic este eliminat sub forma unui compus A cu formula $C_6H_9O_6$-OB, unde B reprezintă radicalul bornil. Compusul A prezintă următoarele proprietăţi:

- nu reduce soluţia Fehling
- reacţionează cu o soluţie de bicarbonat de sodiu eliminând un gaz
- la hidroliza acidă se obţin borneol (B-OH) şi acid D-glucuronic care este oxidat cu apă de brom la acid D-glucozaharic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- este sensibil la acţiunea β-glicozidazei

Care este structura compusului A?

(64) Pentru maltoză, care este 4-(α-D-glucopiranozil)-D-glucopiranoza, se cere:

a) reprezentarea structurii prin formulă de proiecţie, perspectivică şi conformaţională

b) să se aprecieze dacă prezintă mutarotaţie

c) să se aprecieze dacă este reducătoare

(65) Pentru celobioză, care este 4-(β-D-glucopiranozil)-D-glucopiranoză, se cere:

a) reprezentarea structurii prin formulă de proiecţie perspectivică şi conformaţională

b) să se aprecieze dacă prezintă mutarotaţie

c) să se aprecieze dacă este reducătoare

(66) Pentru zaharoză aduceţi argumente experimentale privind structura sa şi anume:

a) monoglucidele componente

b) tipul de legătură dintre cele două monoglucide

c) anomerul (anomerii) participanţi

d) grupările hidroxil participante la formarea legăturii eterice

e) natura ciclului (piranozic sau furanozic) din cele două monoglucide constituente

(67) Melibioza ($C_{12}H_{22}O_{11}$) conduce la următoarele rezultate experimentale:

- prin hidroliză în prezenţă de α-glicozidază conduce la un amestec echimolecular de D-glucoză şi D-galactoză
- prezintă mutarotaţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- reduce soluţia Fehling
- prin metilare urmată de hidroliză se obţin 2,3,4,6-tetrametil-D-galactoză şi 2,3,4-trimetil-D-glucoză

Se cere:

a) scrierea ecuaţiilor reacţiilor chimice indicate

b) structura melibiozei reprezentată prin formulă de proiecţie (Fischer), formulă perspectivică (Haworth) şi formulă conformaţională

c) denumirea raţională a melibiozei

(68) Lactoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$) este dizaharida separată din lapte, care conduce la următoarele constatări experimentale:

- este reducătoare
- prin hidroliză cu acizi se obţin D-glucoză şi D-galactoză în cantităţi egale
- este sensibilă la acţiunea β-glicozidazei
- prin oxidare blândă se obţine acidul lactobionic care prin metilare totală urmată de hidroliză conduce la tetrametilgalactoză şi acidul 2,3,5,6-tetrametil-gluconic; tetrametilgalactoza prin oxidare energică conduce la acid trimetoxiglutaric optic activ
- prin tratare cu fenilhidrazină în exces, la cald, se obţine lactosazonă care prin hidroliză conduce la lactosonă, iar apoi la galactoză şi glucosonă

Se cere:

a) structura lactozei reprezentată prin formule de tip Fischer, Haworth şi conformaţională

b) denumirea raţională a lactozei

c) apreciaţi dacă lactoza prezintă mutarotaţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(69) Scrieţi structurile compuşilor rezultaţi în următoarele succesiuni de reacţii:

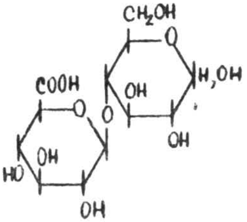
a) zaharoză $\xrightarrow{+H^+}$ zahăr invertit

b) maltoză $\xrightarrow{Br_2/H_2O}$ A $\xrightarrow[NaOH]{(CH_3)_2SO_4}$ B $\xrightarrow{H_2O/H^+}$ C + D

c) celobioză $\xrightarrow{C_2H_5OH/HCl\ uscat}$ E $\xrightarrow{CH_3I/Ag_2O}$ F $\xrightarrow{H_2O/H^+}$ I+J

d) lactoză $\xrightarrow{reactiv\ Fehling}$ G $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ H $\xrightarrow{H_2O/H^+}$ K+L

(70) Se dă structura:



Se cere:

a) denumirea compusului

b) formula conformaţională

c) apreciaţi dacă prezintă mutarotaţie

d) produşii reacţiei de hidroliză după oxidarea cu apă de clor

(71) Amigdalina este o substanţă cristalină, levogiră, izolată prin extracţie cu eter din migdalele amare, sâmburi de caise, piersici, cireşe, prune etc. Structura sa a fost determinată prin studii de laborator care au evidenţiat următoarele:

- prin hidroliză în mediu acid un mol de amigdalină conduce la doi moli de D-glucoză, un mol de benzaldehidă şi un mol de acid cianhidric; aceiaşi produşi se obţin şi prin acţiunea emulsinei care însoţeşte amigdalina în sâmburii fructelor amintite

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mai sus

- prin hidroliză provocată de o altă enzimă se obţine genţiobioza

Pe baza acestor constatări experimentale indicaţi structura (formulă perspectivică) amigdalinei.

(72) Rafinoza ($C_{18}H_{32}O_{16}$) este o oligoglucidă nereducătoare (izolată din melasă, sfeclă, seminţe de bumbac) care conduce la următoarele rezultate experimentale:

- prin hidroliză acidă conduce la un amestec echimolecular de D-fructoză, D-galactoză şi D-glucoză
- prin hidroliză în prezenţa α-galactozidazei se obţin D-galactoza şi zaharoza
- prin acţiunea invertazei se obţin D-fructoza şi melibioza
- prin metilare urmată de hidroliză se obţin 1,3,4,6-tetrametil-D-fructoza, 2,3,4,6-tetrametil-D-galactoza şi 2,3,4-trimetil-D-glucoza

Pe baza acestor date reprezentaţi (prin formulă Haworth) structura rafinozei.

(73) Determinarea structurii genţianozei ($C_{18}H_{32}O_{16}$) izolată din diferite specii de genţiane s-a realizat în special pe baza datelor oferite de reacţia de hidroliză:

- prin hidroliză în mediu acid se obţine un amestec echimolecular de D-glucoză, D-fructoză şi D-galactoză
- prin hidroliză în prezenţa emulsinei se obţin D-glucoză şi zaharoză
- prin hidroliză în prezenţa invertazei se obţin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D-fructoza şi genţiobioza

Cunoscând aceste date, cât şi faptul că genţianoza nu este reducătoare, reprezentaţi structura acestei triglucide utilizând formula perspectivică.

(74) Folosind formula Haworth pentru D-glucoza se cere:

a) reprezentaţi un fragment din macromolecula de amiloză

b) reprezentaţi un fragment din macromolecula de celuloză

c) indicaţi anomerul participant la formarea legăturii glicozidice în fiecare caz

d) indicaţi diglucidele care reprezintă unitatea structurală caracteristică fiecărei poliglucide

e) corelaţi configuraţia legăturii glicozidice cu proprietăţile fizice ale celor două poliglucide

(75) Amidonul este un amestec de două poliglucide numite amiloză şi amilopectină. Se cere:

a) reprezentaţi prin formulă perspectivică un fragment din structura amilopectinei

b) evidenţiaţi diferenţele structurale dintre amiloză şi amilopectină

c) comparaţi comportarea amilozei şi amilopectinei la
- tratarea cu apă rece
- tratarea cu apă caldă
- reacţia cu o soluţie de iod în iodură de potasiu
- hidroliza acidă

(76) Pentru amilopectină şi glicogen indicaţi:

a) asemănări structurale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) deosebiri structurale

c) rolul glicogenului în organismele animale

(77) Indicaţi produşii de hidroliză enzimatică în cazul:

a) amilozei

b) amilopectinei

c) aplicaţii practice (industriale) ale acestor procese

(78) Indicaţi reacţii cu valoare analitică utilizate pentru caracterizarea :

a) glucozei

b) fructozei

c) amidonului

(79) Ce se înţelege prin:

a) invertirea zahărului

b) zaharificarea celulozei

c) amidon animal

d) melasă

e) amidon solubil

f) „topirea" inului

(80) Celuloza poate fi oxidată cu N_2O_4 la $-\left[(C_5H_7O_4)COOH\right]_n-$ Se cere:

a) reprezentarea unui fragment din structura acestui compus utilizând formula Haworth

b) indicarea structurii produsului obţinut prin hidroliza acidă a compusului macromolecular

c) precizaţi cărei familii configurative îi aparţine produsul de hidroliză

(81) Prin reacţia celulozei cu acid azotic se pot obţine mono-, di- şi trinitraţi de celuloză. Se cere:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) reprezentarea prin formule perspectivice a unui fragment din esterii mai sus indicaţi

b) precizaţi condiţiile practice în care se pot obţine aceşti esteri

c) apreciaţi care dintre cele trei grupări hidroxil dintr-un rest de D-glucoză are reactivitatea cea mai mare şi justificaţi răspunsul

d) indicaţi cum este corect din punct de vedere ştiinţific să se denumească produşii reacţiei celulozei cu acidul azotic: nitraţi de celuloză sau nitroceluloze; justificaţi

(82) Pentru celuloid, cea mai veche materie plastică artificială cunoscută, indicaţi:

a) cum se obţine

b) proprietăţile fizice care stau la baza utilizării sale practice

c) utilizările practice cunoscute

(83) Mono-, di- şi triacetatul de celuloză se deosebesc prin solubilităţile caracteristice care stau la baza utilizării lor în practică. Pe baza structurii chimice explicaţi solubilitatea

a) inexistentă în apă a celulozei

b) mare în apă a monoacetatului

c) mică în apă a triacetatului şi mare în cloroform

d) mare în acetonă a diacetatului

(84) a) Cum explicaţi solubilitatea remarcabilă a colodiului într-un amestec de alcool şi eter, deşi el nu este solubil în nici unul din aceşti solvenţi (se constată doar o îmbibare accentuată în fiecare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

din ei)

b) apreciaţi dacă colodiul va fi sau nu solubil în metil-celosolv $HO-CH_2-CH_2-O-CH_3$

(85) Obţinerea fibrelor artificiale reprezintă una din cele mai importante aplicaţii practice (industriale) ale celulozei. Se cere să precizaţi:

a) structura chimică a următoarelor sorturi de mătase:

- vâscoză
- acetat
- Chardonnet
- de cupru

b) principiul tuturor procedeelor de fabricaţie a acestor fibre

(86) Există numeroase produse, larg utilizate, obţinute prin prelucrarea celulozei. Ce înţelegeţi prin, cum se obţin şi ce structură chimică au:

a) hârtia de scris

b) cartonul(hârtia de ambalaj)

c) celofanul

d) hârtia pergament

e) celita

f) celonul

g) celuloza mercerizată (sau bumbacul mercerizat)

h) celofibra

(87) Cum explicaţi, pe baza structurii chimice, următoarele:

a) insolubilitatea celulozei în apă

b) solubilizarea celulozei cu ajutorul unor reactivi cum ar fi: reactiv Schweizer (soluţie cuprexam), acizi minerali tari (H_2SO_4, H_3PO_4), soluţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

concentrate NaOH (aproximativ 40%)

c) solubilitatea diferită a sorturilor tehnice de celuloză (denumite uzual α-, β-, γ-celuloze)

(88) a) Arătaţi ce reacţie are loc când celuloza se tratează cu acid periodic

b) Cum poate fi utilizată această reacţie pentru determinarea mărimii macromoleculei?

c) Dacă o probă de celuloză cântărind 203 mg conduce prin tratare cu acid periodic la obţinerea de 0,0027 mmoli de HCOOH, calculaţi care este numărul de resturi de D-glucoză conţinute în această macromoleculă de celuloză

(89) Principiul de determinare a mărimii macromoleculei (GM) unei poliglucide expus la exerciţiul (88) poate fi aplicat şi în cazul amilozei.

a) care este mărimea unei macromolecule de amiloză dacă o probă de 2,61 mg conduce în urma oxidării cu acid periodic la 0,0102 mmoli HCOOH

b) apreciaţi care este particularitatea structurală a poliglucidelor la care se poate determina GM pe baza acestei reacţii

c) ce metodă se utilizează pentru determinarea GM în cazul amilopectinei şi glicogenului? Expuneţi principiul

(90) Xilanul $(C_5H_8O_4)_n$ este o componentă a hemicelulozelor din lemn şi paie. Reprezentaţi prin formule Haworth un fragment din macromolecula xilanului ştiind următoarele:

a) monoglucida din care este constituită este D-xilopiranoza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) legarea resturilor de monoglucidă se realizează prin legături 1-4, β-glicozidice, ca în celuloză

c) xilanul are o structură ramificată realizată prin unirea unor catene, conţinând în jur de 40 resturi de D-xilopiranoză, prin legături 1-3,β-glicozidice

(91) Dextranul este un glucozan puternic dextrogir care poate apare în procesul de separare a zaharozei din sfecla de zahăr ca urmare a acţiunii unor bacterii care utilizează restul de D-glucoză din zaharoză şi pun în libertate D-fructoza. Are o consistenţă gelatinoasă, producând greutăţi în etapele de cristalizare şi separare.

Stiind că în structura dextranului predomină legăturile 1-6, α-glicozidice, reprezentaţi (utilizând formule Haworth) un fragment din această poliglucidă.

(92) Poliglucidele de origine vegetală constituite din D-manoză, mananii, sunt compuse din resturi de D-manopiranoză unite prin legături 1-4, β-glicozidice, întocmai ca în celuloză. Folosind formule perspectivice reprezentaţi un fragment caracteristic din structura unui astfel de manan.

(93) Fructozanii sunt poliglucidele constituite din resturi de D-fructoză, mult răspândite în regnul vegetal

a) inulina, poliglucidă cu rol de rezervă, ca şi amidonul, este constituită din resturi de D-fructofuranoză unite prin legături 1-2, β-glicozidice

b) levanul este o gumă produsă de bacterii ce se dezvoltă în soluţii de zaharoză; are putere rotatorie puternic negativă şi este constituit din resturi de D-fructofuranoză unite prin legături 2-6, β-gli-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cozidice

Reprezentaţi o porţiune din fiecare fructozan mai sus indicat folosind formule perspectivice.

(94) Chitina este o poliglucidă „de schelet" întâlnită în crustele şi carapacele insectelor şi moluştelor care conferă rezistenţă şi protecţie mecanică.

Care este structura chitinei ştiind că:

a) prin hidroliză enzimatică conduce la N-acetilglucozamină

b) prin hidroliză cu acid clorhidric conduce la D-glucozamină (sub formă de clorhidrat) şi acid acetic

c) este sensibilă la acţiunea β-glicozidazelor

d) D-glucozamina are o structură piranozică şi participă la formarea unor legături 1-4-β-glicozidice, ca în celuloză

Reprezentaţi un fragment caracteristic de chitină cu ajutorul formulelor perspectivice.

(95) Poliuronidele sunt compuşi macromoleculari cu largă răspândire în natură şi care prin hidroliză conduc la acizi uronici.

a) acidul pectic (este principala componentă a pectinei poliglucidă de schelet, ce se găseşte în toate ţesuturile vegetale) este constituit din resturi de acid D-galacturonic, în formă piranozică, legate prin legături 1-4,α-glicozidice

b) acidul alginic (conţinut în alge, având acelaşi rol ca şi acidul pectic) este constituit din resturi de acid D-manuronic, în formă piranozică, unite prin legături 1-4, β-glicozidice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reprezentaţi acidul pectic şi respectiv acidul alginic folosind formule de tip Haworth.

(96) Acidul hialuronic este o mucopoliglucidă specifică regnului animal ce se găseşte legată de proteine în umoarea sticloasă a ochiului, cordonul ombilical etc. şi are rol protector, împiedicând pătrunderea germenilor infecţioşi şi a substanţelor toxice în organism (grec. hialos = sticlă).

Indicaţi şi reprezentaţi structura acidului hialuronic ştiind următoarele:

a) prin hidroliză enzimatică conduce la N-acetil-D-glucozamină şi acid D-glucuronic în proporţia 1:1

b) componentele sunt unite alternativ prin legături β-glicozidice în poziţiile 1-3 şi 1-4

c) cele două componente se găsesc în formă piranozică

(97) Heparina este o mucopoliglucidă foarte importantă ce se găseşte în cantităţi apreciabile în ficat (grec. hepar = ficat) plămâni, splină, sânge etc. cunoscută pentru proprietatea de anticoagulant sanguin utilizat în practica medicală.

Privitor la structura heparinei au fost clarificate următoarele aspecte:

- este constituită din acid D-glucuronic şi D-glucozamină în formă piranozică, în proporţii egale
- legarea alternativă a celor două componente se face prin legături 1-4, α-glicozidice
- în restul de acid D-glucuronic gruparea hidroxil de la C_2 se găseşte sub formă de ester sulfuric
- în restul de D-glucozamină s-au identificat grupe $-SO_3H$ la atomul de azot de la C_2 şi la grupa hidroxil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de la C_6

Evidenţierea prezenţei heparinei în celulele stomacului conduce la ipoteza că aceasta este folosită pentru neutralizarea aminelor biogene ce au în general proprietăţi toxice.

Pe baza datelor mai sus indicate se cere reprezentarea unui fragment din structura macromoleculară a heparinei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

AMINO-ACIZI

(1) Amino-acizi: a) definiţie; b) structura generală; c) criterii de clasificare ale amino-acizilor; d) care clase de amino-acizi sunt întâlnite în produşii naturali?

(2) Pentru amino-acizii de mai jos indicaţi structura chimică (formula Fischer neglijând stereochimia) şi denumirea raţională:

a) glicină; b) valină; c) leucină; d) serină;

e) izoleucină; f) acid aspartic; g)asparagină;

h) metionină; i) arginină; j) lisina.

(3) Indicaţi denumirea raţională a următorilor amino-acizi naturali:

a) $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

b) $HO-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

c) $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

d) $HS-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

(4) Fiind dată formula moleculară $C_5H_{11}O_2N$ se cere:

a) structura amino-acizilor, izomeri de poziţie, cu catena lineară;

b) precizarea izomerilor de la punctul „a" care posedă activitate optică;

c) indicarea modalităţii de deosebire a izomerilor de poziţie.

(5) Stereochimia α-amino-acizilor:

a) evidenţiaţi particularităţile structurale ale familiei configurative D, respectiv L în cazul general $R-CH(NH_2)-COOH$;

b) indicaţi configuraţia relativă şi absolută pentru cei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

doi amino-acizi de mai jos:

c) indicaţi denumirea uzuală şi raţională a amino-acizilor de la punctul „b".

(6) Treonina este acid α-amino-β-hidroxi-butiric; se cere:

a) numărul şi structura izomerilor de configuraţie;

b) pentru izomerul treo din familia L indicaţi izomerii conformaţionali posibili;

c) pentru enantiomerul izomerului de la punctul „b" indicaţi configuraţia absolută

(7) Pentru acidul S-aminopropionic se cere:

a) structura chimică reprezentată prin formula perspectivică şi de proiecţie;

b) familia configurativă din care face parte;

c) comportarea la căldură;

(8) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere ale acidului α-amino-β-fenil-propionic (cunoscut sub denumirea uzuală de fenilalanină) folosind:

a) metoda Gabriel;

b) metoda Strecker;

c) ester acetilaminomalonic sodat.

(9) Folosind metoda Gabriel scrieţi ecuaţiile chimice în vederea sintetizării:

a) glicinei; b) leucinei; c)acidului aspartic

(10) I Aplicaţi metoda azlactonei în sinteza:

a) fenilalaninei; b) triptofanului; c) tirosininei

II Apreciaţi dacă prin aplicarea metodei azlactonei,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

amino-acidul se obține sub formă de enantiomer pur sau amestec racemic; justificați răspunsul.

(11) I Completați succesiunea de reacții din schema următoare:

$$\text{malonat de etil} \xrightarrow{NaNO_2/HCl} X \xrightarrow{Zn/CH_3COOH} Y \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} Z \xrightarrow[-C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} V$$

II Utilizați compușii Z și V, importanți intermediari în sinteza amino-acizilor, pentru obținerea:

a) valinei; b) acidului glutamic; c) serinei.

(12) Metoda Strecker este o metodă generală de sinteză a amino-acizilor. Se cere:

I) Precizarea materiilor prime utilizate în reacțiile chimice ce stau la baza obținerii amino-acizilor prin această metodă.

II) Particularizați metoda Strecker în vederea obținerii:

a) alaninei; b) fenilalaninei; c) leucinei

(13) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice ce au loc în următoarele transformări:

a) acid benzoic ⟶ acid hipuric (N-benzoilglicina);

b) n-propanol ⟶ acid α-aminobutiric

c) acrilonitril ⟶ β-alanină

d) anhidrida glutarică ⟶ acid γ-amino-butiric

e) acid piruvic ⟶ α-alanină

f) alcool etilic ⟶ glicină

g) ciclohexanonă ⟶ lisină

h) acid fumaric ⟶ acid aspartic

i) acid succinic ⟶ β-alanină

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

j) 1,3-dibrompropan ⟶ ornitină

k) acroleină ⟶ metionină

(14) Transpoziția Hofmann este utilizată în sinteza unor amino-acizi. Se cere:

a) formularea generală a transpoziției Hofmann și discutarea mecanismului;

b) selectarea trasnformărilor din exercițiul nr.13 care au loc prin transpoziție Hofmann

c) indicați ce materii prime sunt necesare în vederea obținerii acidului antranilic (acid o-aminobenzoic) printr-o transpoziție Hofmann.

(15) Precizați ce se înțelege prin:

a) amino-acid esențial;

b) reacție de transaminare;

c) pH (punct) izoelectric;

d) capacitate de tamponare

(16) Precizând structura amfionică (dipolară) a amino-acizilor se cere:

a) să formulați la modul general această structură și să indicați argumente experimentale care pledează pentru aceasta;

b) indicați speciile chimice ce pot apare în stare solidă, respectiv în soluție în cazul unui α-amino-acid;

c) indicați sub ce formă se va găsi valina în mediu acid, mediu bazic, la pH_i

(17) Proprietățile acido-bazice ale amino-acizilor se datorează prezenței grupărilor funcționale carboxil și amino. Se cere:

a) să scrieți ecuațiile chimice prin care să se evidențieze comportarea în soluție ca acid, respectiv ca

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

bază, luând ca exemplu glicocolul;

b) să apreciaţi cum se modifică aceste proprietăţi prin reacţia de acilare a grupei amino, respectiv prin reacţia de esterificare a grupei carboxil;

c) expresia constantei de aciditate K_a în soluţie apoasă în cazul general al unui α-amino-acid;

d) expresia constantei de bazicitate K_b în soluţie apoasă în cazul general al unui α-amino-acid

(18) Valoarea pH_i, caracteristică fiecărui amino-acid este determinată de structura acestuia. Se cere să apreciaţi domeniul în care se va situa pH_i şi structura la pH_i pentru:

a) valină; b) acid glutamic; c) lisină

(19) Ţinând seama de structura amino-acizilor şi de valoarea caracteristică a pH_i, aceştia se pot clasifica, la valoarea pH fiziologică (pH = 6-7) în:

a) amino-acizi cu caracter acid, având radicalul cu sarcină negativă;

b) amino-acizi neutri, cu radical fără sarcină electrică;

c) amino-acizi cu caracter bazic, având radicalul cu sarcină pozitivă.

Pentru amino-acizii cunoscuţi se cere încadrarea în una din categoriile mai sus indicate.

(20) La titrarea soluţiei acide a unui α-amino-acid (cation) se constată o comportare asemănătoare cu titrarea unui acid bibazic. Se cere:

a) scrierea ecuaţiilor chimice la adăugarea unui echivalent, respectiv doi echivalenţi de hidroxid;

b) reprezentarea grafică a variaţiei pH-ului funcţie de numărul de echivalenţi 0,5; 1; 1,5; 2 de hidroxid adăugaţi;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) explicarea capacităţii de tamponare a soluţiilor de amino-acizi în diferite medii, folosind reprezentarea grafică de la punctul „b".

(21) Acidul glutamic se sintetizează pornind de la acrilonitril în prima etapă având loc o „oxosinteză" iar în etapa a doua o sinteză Strecker. Se cere:

a) scrierea ecuaţiilor reacţiilor chimice indicate;

b) apreciaţi dacă acidul glutamic se obţine sub formă de amestec racemic sau nu, şi de ce:

(22) Un amino-acid natural: L(-)dihidroxifenil alanina (DOPA) poate fi sintetizat printr-o reacţie enantioselectivă (catalizator specific complex cu Rh) pornind de la 3,4-dihidroxibenzaldehidă şi N-acetilglicina. Se cere:

a) să se formuleze ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc în cele trei etape ale sintezei;

b) dacă reacţia de hidrogenare s-ar face clasic cu catalizator de Ni, s-ar obţine amestec racemic sau nu, şi de ce?

c) scrieţi ecuaţia reacţiei de decarboxilare, denumiţi produsul obţinut şi apreciaţi dacă este optic activ.

(23) Cisteina este un α-amino-acid ce conţine sulf şi este foarte răspândit în scleroproteine. Se cere:

a) structura şi numărul de stereoizomeri ai cisteinei;

b) structura şi numărul de stereoizomeri ai sulfoxidului S-alilcisteinei;

c) structura şi numărul de stereoizomeri ai cistinei;

d) structura compuşilor din următoarea succesiune de reacţii biochimice

$$\text{L-cisteină} \xrightarrow[\text{biochim.}]{\text{oxidare}} \text{acid cisteinic} \xrightarrow[-CO_2]{\text{enzime}} \text{taurina}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ştiind că taurina este acidul β-aminoetansulfonic şi conduce la obţinerea acidului taurocolic.

(24) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor ce au loc între alanină cu:

a) NaOD; b) HCl; c) $NaNO_2/HCl$; d) CH_3COCl/HO^-; e) PCl_5;

f) CH_3I/HO^-; g) C_2H_5OH/HCl

(25) Indicaţi produşii de reacţie ai leucinei cu:

a) cloroformiat de metil în mediu acid;

b) cloroformiat de benzil în mediu bazic;

c) dimetilsulfat în exces în mediu bazic;

d) aldehidă formică;

e) t-butoxicarbonil azida;

f) anhidridă ftalică;

g) $Ba(OH)_2$ (cald);

h) fenilizotiocianat;

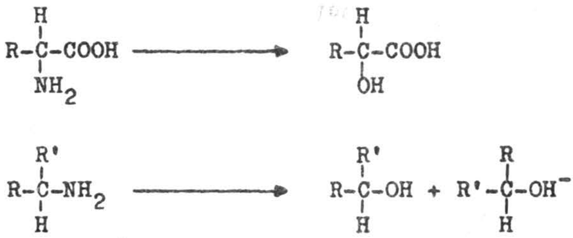
i) 2 moli de cetenă.

(26) Reacţia de desaminare (de îndepărtare a NH_3) a amino-acizilor este o proprietate chimică deosebit de importantă. Se cere să se indice cum se realizează această reacţie pe cale:

a) chimică; b) biochimică

Exemplificaţi în cazul α-alaninei.

(27) Fiind date ecuaţiile reacţiilor chimice de mai jos:



se cere să se explice pe baza mecanismului de reacţie de ce:

a) la desaminarea unui amino-acid optic activ se obţine un hidroxiacid având aceeaşi configuraţie relativă,

b) la desaminarea unei amine optic active se obţine un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

amestec racemic al alcoolului corespunzător.

(28) Pentru etil esterul glicinei indicaţi produşii de reacţie ce se obţin prin acţiunea:

a) încălzirii;

b) $LiAlH_4$;

c) CH_3MgI în exces;

d) acidului hipuric (N-benzoilglicina) în prezenţă de DCC (diciclohexilidencarbodiimidă) urmată de hidroliză.

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc.

(29) Dintre proprietăţile chimice ale α-amino-acizilor valoare analitică prezintă:

a) reacţia cu ninhidrină;

b) reacţia cu ioni metalici (Cu^{+2}, Co^{+3});

c) reacţia cu acid azotic concentrat (denumită reacţia xantoproteică).

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor ce au loc şi arătaţi de ce se utilizează pentru recunoaşterea amino-acizilor. Exemplificaţi în cazul fenilalaninei.

(30) Pentru acidul 2-S -aminobutiric se cere:

a) formula perspectivică;

b) formula de proiecţie;

c) precizarea familiei configurative căreia îi aparţine.

(31) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc în următoarele transformări:

a) serina $\xrightarrow{2C_2H_5I/HO^-}$ A $\xrightarrow[-CO_2]{HO^-/cald}$ B $\xrightarrow[-H_2O]{\text{acid p-aminobenzoic}}$ novocaină;

b) glicocol $\xrightarrow{C_6H_5-CO-Cl}$ acid hipuric

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) acid aspartic $\xrightarrow[-CO_2]{HO^-/cald}$ D $\xrightarrow[-NH_3]{t^oC}$ E

d) serină $\xrightarrow[-CO_2]{enzime}$ colamină

(32) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice mai jos indicate, reacții cu importanță majoră în unele transformări biochimice ale amino-acizilor:

a) serină $\xrightarrow[-H_2O]{enzime}$ A $\rightleftharpoons$ B $\xrightarrow[-NH_3]{+H_2O}$ acid piruvic $\xrightarrow{2[H]}$ C

b) ornitina $\xrightarrow[enzime]{+CO_2;\ +NH_3}$ citrulina $\xrightarrow[-H_2O]{+NH_3}$ arginina $\xrightarrow{+H_2O}$

$\longrightarrow$ uree + ornitină

c) glicocol $\xrightarrow[(metilare)]{metionină}$ sarcosina (N-metilglicocol)

d) glicocol $\xrightarrow[metionină]{arginină\ și}$ creatină

e) creatina $\xrightarrow[-H_2O]{}$ creatinină

creatina $\xrightarrow{fosforilare}$ fosfocreatină (acid creatinfosforic)

fosfocreatină (acid creatinfosforic) $\xrightarrow[-H_3PO_4]{}$ creatinină

(33) Propuneți o modalitate practică, rapidă și ușor de realizat pentru a face distincția între:

a) acid aspartic și acid malic;

b) fenilalanină și N-acetilfenilalanină;

c) serină și treonină;

d) valină și α-aminoacetatul de etil

(34) Pentru amestecurile de amino-acizi mai jos indicate apreciați direcția de migrare a fiecăruia (spre anod sau catod):

a) acid aspartic, valină, histidină la pH = 7,59

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) alanină, fenilalanină şi serină la pH = 5,68

c) alanină, fenilalanină şi serină la pH = 6,02

(35) Reacţia amino-acizilor cu acidul azotos este utilizată atât în analiza calitativă cât şi cantitativă a amino-acizilor (metoda van Slyke). Se cere:

a) propuneţi o structură pentru amino-acidul A ştiind că este optic activ şi că prin tratarea a 0,445 g se obţin 112 cm^3 N_2 (condiţii normale);

b) care este structura amino-acidului B ştiind că:

- este optic activ;
- este constituent important al proteinelor;
- prin tratare cu anhidridă acetică în exces conduce la un monoacetil derivat;
- în reacţia cu acidul azotos nu elimină azot.

(36) Din proteinele vegetale s-a separat un amino-acid cu formula moleculară $C_5H_{10}O_3N_2$. Care este structura acestui amino-acid ştiind că :

a) posedă o grupă $-NH_2$

b) prin încălzire cu o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu se degajă amoniac şi se formează un acid dibazic $C_3H_5(NH_2)(COOH)_2$

c) prin degradarea Hofmann a derivatului acetilat al amino-acidului $C_5H_{10}O_3N_2$ se formează acidul α,γ-diaminobutiric.

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice indicate.

(37) Glicocolul (glicina) are p.t. = 262°C, în timp ce acidul glicolic (hidroxiacetic) are p.t. = 80°C. Explicaţi diferenţa dintre punctele de topire ale celor doi compuşi prin structura lor luând în considerare şi greutatea moleculară.

(38) Pentru toţi amino-acizii heterociclici cunoscuţi se cer:

a) structura chimică;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) denumirea raţională şi denumirea uzuală;

c) prescurtarea utilizată.

(39) a) Amino-acizii reacţionează mult mai încet cu anhidrida acetică sau clorura de acetil decât aminele simple. Explicaţi de ce; Cum se poate mări viteza de reacţie în acest caz?

b) Explicaţi de ce prolina şi hidroxiprolina nu reacţionează cu ninhidrina;

c) Care este produsul reacţiei tirozinei cu apa de brom

(40) Pentru histidină scrieţi ecuaţiile pentru a reprezenta:

a) formarea ionului dipolar;

b) echilibrul în reacţia cu apa;

c) reacţia cu o soluţie diluată de acid clorhidric;

d) reacţia cu o soluţie diluată de hidroxid de sodiu.

(41) Cunoscând structurile chimice ale amino-acizilor de mai jos apreciaţi care dintre valorile pH_i enumerate corespunde fiecărui amino-acid:

a) cisteină	1) 10,76
b) acid aspartic	2) 6,30
c) arginină	3) 5,07
d) prolină	4) 2,77

(42) Scrieţi ecuaţiile chimice ale următoarelor transformări:

a) acid glutamic $\xrightarrow[-H_2O]{}$ acid piroglutamic

b) ornitină $\xrightarrow[-H_2O]{}$ δ-lactamă

c) lisină $\xrightarrow[-CO_2]{enzime}$ cadaverină

(43) Lisina, arginina şi histidina sunt amino-acizi cu caracter bazic. Pe baza structurii lor chimice explicaţi de ce

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aceşti amino-acizi posedă valori ale pH_i aşa de diferite:

a) histidina: 7,59

b) lisina: 9,74

c) arginina: 10,76

(44) Explicaţi de ce α-amino-acizii având grupările funcţionale neprotejate conduc la derivaţi de 2,5-dicetopiperazine dacă sunt trataţi cu diciclohexilcarbodiimidă (DCC).

(45) Apreciaţi dacă după dizolvarea în apă a amino-acizilor indicaţi soluţia obţinută va fi acidă, bazică sau aproape neutră:

a) acid glutamic

b) glutamină

c) leucină

d) lisină

e) serină

(46) a) Glutamatul monosodic este larg folosit drept aromatizant alimentar. Care este structura acestui compus? (Care grupă -COOH este mai acidă?)

b) Care este structura compuşilor obţinuţi prin tratarea prolinei cu exces de soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, respectiv acid clorhidric.

c) Care este structura compuşilor obţinuţi prin tratarea tirozinei cu exces de soluţie apoasă de hidroxid de sodiu, respectiv acid clorhidric.

(47) Indicaţi ce pH trebuie folosit în operaţia de electroforeză pentru a putea separa un amestec format din: histidină, serină şi acid glutamic. Argumentaţi pH-ul ales prin structura amino acizilor prezenţi în amestec.

(48) In proteine se întâlnesc doar amino-acizi având configuraţia S. In natură se întâlnesc însă şi amino-acizi cu configuraţia R. Se cere reprezentarea prin formule de proiecţie pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) R-alanină

b) R-serină

c) S-prolină

(49) Arginina care conţine grupa guanidino în moleculă este cel mai bazic amino-acid din cei 20 amino-acizi naturali. Se cere:

a) structura compusului obţinut prin reacţia argininei cu un echivalent de acid clorhidric

b) structura compusului obţinut prin reacţia argininei cu doi echivalenţi de acid clorhidric

c) structura electronică (de rezonanţă) pentru a se aprecia stabilitatea grupei guanidino protonate.

(50) Betaina $C_5H_{11}O_2N$ se găseşte în sfecla de zahăr (Beta vulgaris) şi se acumulează în melasă în timpul fabricării zahărului; este o substanţă solidă, solubilă în apă şi se topeşte cu descompunere la 300°C. Indicaţi structura betainei ştiind că:

a) nu reacţionează cu bazele, dar reacţionează cu acizii astfel cu acidul clorhidric conduce la un compus solid, cristalin, cu formula moleculară $C_5H_{12}O_2NCl$

b) sinteza betainei se poate realiza pe două căi: fie prin tratarea glicocolului cu ICH_3 în exces fie prin tratarea acidului monocloracetic cu trimetilamină.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PEPTIDE. PROTEINE

(1) Geometria legăturii peptidice este determinantă pentru structura proteinelor. Observaţi şi apreciaţi:

a) conjugarea în grupa funcţională,

b) lungimea legăturilor din grupa funcţională,

c) unghiurile de valenţă dintre legăturile grupei funcţionale,

d) tipul de izomerie sterică ce apare ca o consecinţă a conjugării.

(2) Se utilizează curent noţiunile: peptidă, polipeptidă, proteină. Pentru a le utiliza şi corect, definiţi-le ţinând cont de asemănările şi deosebirile dintre ele.

(3) In sinteza (poli)peptidelor este deosebit de importantă protejarea şi deprotejarea grupelor funcţionale ale amino-acizilor participanţi în reacţie. Arătaţi cum se realizează:

a) protejarea grupei $-NH_2 \longrightarrow -NHZ$

b) deprotejarea grupei -NHZ

c) protejarea grupei $-COOH \longrightarrow -COOR$

d) deprotejarea grupei -COOR

(4) a) Arătaţi care sunt etapele sintezei prin metoda Merrifield (în fază solidă) a dipeptidei Val-Fen;

b) Evidenţiaţi avantajele metodei Merrifield în comparaţie cu metoda de sinteză în soluţie a peptidelor.

(5) Reprezentaţi structura următoarelor peptide:

a) Gli - Ala - Ser (întâlnită în fibroină)

b) Gli - Pro - Hip (întâlnită în colagen)

c) γ-Glu - Cis - Gli (glutation)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) His - Glu - Cis

(6) Fiind dată tetrapeptida Val -Lis - Cis - Gli se cere

a) formula generală a izomerului s-trans al unei tetrapeptide,

b) precizarea interacţiilor intermoleculare ce pot avea loc între două molecule de tetrapeptidă,

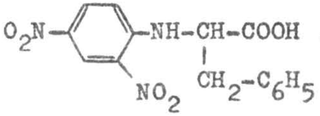
c) structura peptidelor obţinute în urma acţiunii unei

- carboxipeptidaze,
- aminopeptidaze,
- endopeptidaze.

(7) Indicaţi structura tetrapeptidei X ştiind că:

a) prin hidroliză în mediu acid conduce la acid aspartic, leucină, fenilalanină şi serină,

b) prin reacţie cu 2,4-dinitro-fluorbenzenul şi apoi hidroliză se obţin:



, acid aspartic, leucină şi serină,

c) prin utilizarea unei carboxipeptidază se obţine leucină urmată de serină.

(8) a) Definiţi noţiunea de secvenţă a amino-acizilor dintr-o peptidă;

b) Aplicaţi metoda Edman pentru determinarea secvenţei în cazul tripeptidei Fen - Ala -Gli;

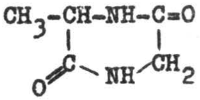
c) Stabiliţi secvenţa amino-acizilor dintr-o pentapeptidă ştiind că prin hidroliză parţială conduce la un amestec de dipeptide: Gli - Val; Ala - Leu; Val - Gli; Val - Ala.

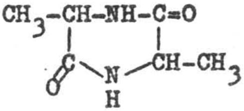
(9) a) In timpul păstrării, esterul metilic al serinei se autocondensează conducând la o ciclodipeptidă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

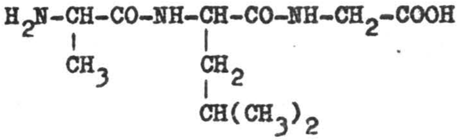
Scrieţi ecuaţia reacţiei de autocondensare.

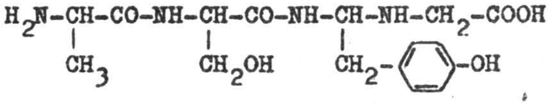
b) Indicaţi ce peptidă se poate forma prin hidroliza <u>atentă</u> a următoarelor ciclopeptide:

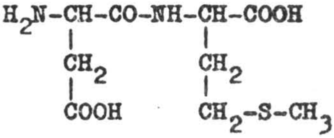


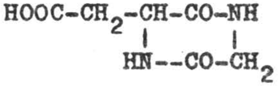


(10) Scrieţi structurile şi denumiţi amino-acizii ce se vor obţine prin hidroliza acidă a următoarelor peptide:

a) 

b) 

c) 

d) 

(11) Generalizaţi natura fiecărui tip de legătură cât şi rolul ei în structura proteinei:

a) legătura peptidică

b) legătura -S-S- (disulfurică)

c) legătura de hidrogen

d) atracţia ionică (electrostatică)

(12) a) Câte dipeptide se pot obţine pornind de la α-alanină şi glicină?

b) Indicaţi cum trebuie condusă sinteza pentru a obţine doar α-alanilglicina.

c) Câte dipeptide se pot obţine pornind de la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acid glutamic şi valină

d) Precizaţi care grupă -COOH din acidul glutamic participă de obicei la realizarea legăturii peptidice naturale

(13) Explicaţi pe baza efectelor electronice:

a) ce se înţelege prin activarea grupei -COOH în cadrul sintezei legăturii peptidice şi cum se realizează

b) de ce legătura peptidică (amidică) este mai rezistentă la hidroliză decât legătura esterică, astfel încât la eliberarea (deprotejarea) grupei -COOH, legătura peptidică nu este distrusă,

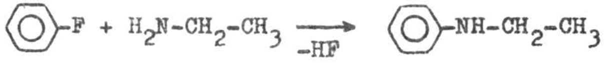
c) precizaţi care sunt condiţiile practice de realizare a scindării legăturii esterice.

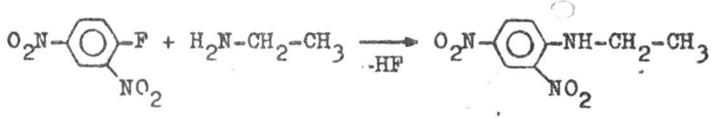
(14) Fiind dată dipeptida α-alanil-glicina se cere:

a) structura tuturor tetrapeptidelor izomere obţinute prin tratarea dipeptidei cu fenilalanină şi valină,

b) structura şi denumirea compusului obţinut în urma încălzirii dipeptidei.

(15) Apreciaţi dacă reacţiile mai jos indicate prin ecuaţii chimice pot avea loc şi justificaţi răspunsul. In caz afirmativ indicaţi şi mecanismul reacţiei respective:

a) 

b) 

c) $H_3C-OC-NH-CH_2-COOH + H_2N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-COOC_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{}$

$\longrightarrow H_3C-CO-NH-CH_2-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-COOC_2H_5$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) $H_3C-CO-NH-CH_2-COOH + H_2N-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOC_2H_5 \longrightarrow$

$$\xrightarrow{C_6H_{11}-N=C=N-C_6H_{11}} H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOC_2H_5 +$$

$$+ C_6H_{11}-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-C_6H_{11}$$

(16) O tripeptidă conduce prin hidroliză doar la glicină şi alanină. Dacă tripeptida este hidrolizată după tratare cu $NaNO_2/HCl$ se obţine acid glicolic alături de glicină şi alanină. Se cere:

a) structura (sau structurile) tripeptidei,

b) o schemă de sinteză a alaninei pornind de la etenă,

c) să se indice produşii ce se obţin prin încălzirea alaninei, respectiv glicinei.

(17) Prin hidroliza unei proteine s-a obţinut un amestec de glicină: fenilalanină: lisină în proporţie 6:1:1. Dacă se tratează 54 mg proteină cu acid azotos în exces se obţin 2,58 cm^3 azot (corectat la T şi P). Se cere:

a) greutatea moleculară a proteinei,

b) să se indice dacă termenul proteină este corect aici sau trebuie folosit termenul de peptidă sau polipeptidă; justificaţi răspunsul,

c) apreciaţi ce caracter (acid, bazic sau neutru) posedă proteina şi de ce?

(18) a) Globina, proteina din hemoglobină, conţine 0,34% fier. Considerând un atom de fier pentru o macromoleculă calculaţi greutatea moleculară a hemoglobinei,

b) Definiţi noţiunea de protomer,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) Determinarea greutăţii moleculare a hemoglobinei prin măsurarea vitezei de sedimentare a condus la valoarea de 68000 u.a.m.; care este concluzia ce se desprinde din datele de la punctele a) şi b)

(19) Proteina din brânză denumită β-lactoglobulină are o greutate moleculară de 42020 $\pm$ 105 u.a.m. Dacă o probă de 100 mg proteină se hidrolizează în mediu acid şi apoi se alcalinizează masa de reacţie, se elimină 1,31 mg amoniac. Se cere:

a) să se indice de unde provine amoniacul degajat şi să se calculeze numărul de grupe funcţionale din proteină care conduc la eliminarea de amoniac,

b) structura şi denumirea amino-acizilor ce posedă astfel de grupe funcţionale,

c) numărul de legături peptidice din proteină, ştiind că hidroliza completă a probei necesită 17 mg apă,

d) numărul de aminoacizi din proteină.

(20) Carnozina este β-alanil-L-histidina. Se cere:

a) structura chimică a acestui compus

b) etapele sintezei în care unul din reactivi să fie terţ-butoxicarbonilazida (BOC)

c) ştiţi unde se găseşte carnozina şi ce importanţă are?

(21) Reprezentaţi formulele de structură ale următoarelor dipeptide de mare importanţă biochimică:

a) vitamina B_5, cunoscută mai ales sub denumirea de acid pantotenic (din grecescul pantos, peste tot) este „dipeptida" acidului α,γ-dihidroxi-β,β'-dimetil-butiric cu β-alanina,

b) vitamina B_9, denumită şi acid folic (din latinescul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

folium, frunză) este dipeptida acidului pteroic (acidul 2-amino-6- [p-carboxianilinometil]-4--hidroxipteridina) şi acidul glutamic,

c) biocitina (ε-N-biotinil-L-lisină) este dipeptida formată din restul de acid valerianic din biotină şi grupa (ε) amino din lisină.

(22) Edulcorantul artificial cunoscut sub denumirea de aspartam sau nutrasweet (de 200 ori mai dulce decât zaharoza) este esterul metilic al dipeptidei Asp-Fen. Se cere:

a) **structura aspartamului**

b) **ecuaţiile reacţiilor prin care se obţine dipeptida Asp-Fen**

c) structura altor dipeptide care se pot forma pornind de la acid aspartic şi fenilalanină.

(23) Indicaţi produşii reacţiei de hidroliză ai următoarelor peptide în mediu de HCl 6M:

a) Ala-Gli-Lis-Asn-Ala-Glu

b) Fen-Arg-Tre-Leu-Trip-Ileu

c) Ala-Lis-Gli-Gln-Arg-Trip

d) Gli-Tir-Met-Ala-Fen-Lis-Ser-Gln

(24) Indicaţi produşii de hidroliză ai peptidelor de la exerciţiul (23) în cazul utilizării tripsinei ca enzimă hidrolitică, cunoscând faptul că aceasta acţionează la nivelul grupării carbonil (din legătura peptidică) din arginină şi lisină.

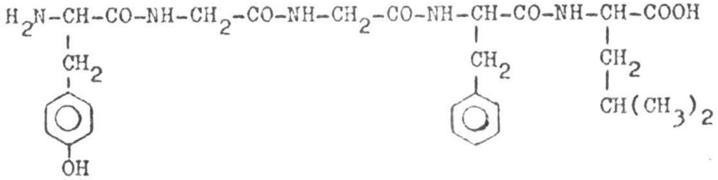
(25) a) Denumiţi tripeptidele izomere care se pot forma din izoleucină, acid glutamic şi fenilalanină,

b) Dacă fenilalanina este amino-acidul N-terminal, câte tripeptide pot exista?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) Indicaţi o modalitate de evidenţiere a amino-acidului C-terminal.

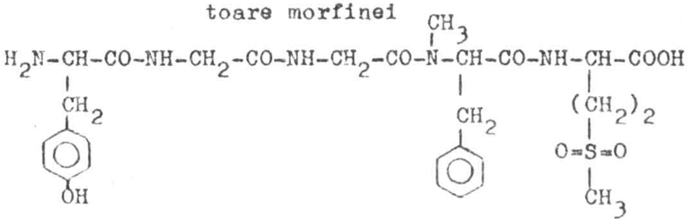
(26) Encefalina, izolată din creier, este o pentapeptidă cu structura:



Se cere:

a) reprezentarea prescurtată a secvenţei amino-acizilor constituenţi

b) comparaţi structura encefalinei cu structura derivatului pentapeptidei sintetice utilizată pentru proprietăţile sale analgezice şi narcotice asemănătoare morfinei



c) reprezentarea prescurtată a pentapeptidei de la punctul b)

(27) Alanil-glicina se obţine prin reacţia dintre alanină şi glicină. Se cere:

a) sinteza dipeptidei în care să se folosească cloroformiatul de benzil,

b) reprezentarea prin formule de proiecţie a enantiomerilor dipeptidei cu precizarea configuraţiei relative,

c) reprezentarea enantiomerilor dipeptidei prin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

formule perspectivice cu indicarea configurației absolute.

(28) Indicați ce tip de interacțiuni, conducând la structura terțiară, pot avea loc între radicalii provenind de la

a) treonină și serină,

b) acid aspartic și lisină,

c) valină și izoleucină.

(29) In cazul participării doar a amino-acizilor monoamino monocarboxilici în sinteza peptidelor generalizați, precizând:

a) câte dipeptide izomere se pot forma în cazul utilizării a doi amino-acizi diferiți,

b) câte tripeptide izomere se pot forma în cazul utilizării a trei amino-acizi diferiți.

(30) a) Reprezentați structura dipeptidei Gli-Pro,

b) Reprezentați structura dipeptidei Pro-Gli,

c) Comparați structura legăturii peptidice în cele două dipeptide evidențiind deosebirile existente.

(31) Indicați:

a) de ce proteinele conținând în cantitate mare prolină sau hidroxiprolină nu pot forma structura stabilă de α-helix,

b) ce structură secundară este caracteristică colagenului știind că în compoziția sa predomină prolina și hidroxiprolina,

c) ce rol are în organism colagenul știind că este una din proteinele cele mai abundente (în piele, tendoane, cartilagii, oase etc.).

d) ce greutate moleculară va avea gelatina obținută prin fierberea colagenului?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(32) Care dintre următorii factori structurali determină solubilitatea în apă a unei proteine:

a) conţinutul mare de valină,

b) conţinutul mare de acid glutamic,

c) existenţa structurii de α-helix,

d) prezenţa predominantă a grupărilor polare, hidrofile pe suprafaţa macromoleculelor proteice conform structurii terţiare,

e) forma ovală, cilindrică sau sferică a unei macromolecule cu structură de α-helix.

(33) Tripsina, chimotripsina şi pepsina sunt enzime proteolitice cu acţiune bine cunoscută. Indicaţi dacă ele aparţin proteinelor globulare sau fibrilare şi justificaţi răspunsul.

(34) Proteinele sunt compuşi macromoleculari naturali. Se cere să precizaţi:

a) cu ce polimeri sintetici se aseamănă ca structură?

b) ce deosebiri structurale există?

c) ce proprietăţi fundamentale sunt determinate de aceste deosebiri structurale.

(35) Pentru următoarea structură:

```
H2N-CH-CO-NH-CH-CO-NH-CH2-COOH
    |        |
    CH2      CH2
    |        |
    CH(CH3)2 CH2
             |
             S-CH3
```

Se cere să se indice:

a) legătura (legăturile) peptică (peptidice),

b) amino-acidul N-terminal şi să se denumească,

c) amino-acidul C-terminal şi să se denumescă,

d) dacă este o di-, tri- sau tetrapeptidă,

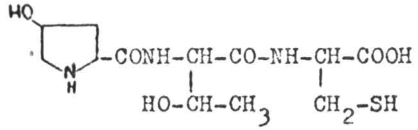
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

e) dacă posedă caracter neuru, acid sau bazic

(36) Indicaţi denumirea cât şi abrevierea pentru următoarele peptide:

```
a) H2N-CH-CO-NH-CH2-CO-NH-CH-COOH
       |                 |
       CH2OH             CH2-CH(CH3)2
```

```
b) H2N-CH-CO-NH-CH-CO-NH-CH-COOH
       |        |        |
       CH(CH3)2 (CH2)2   CH3
                |
                COOH
```

c) 

(37) Indicaţi structura principalelor specii ionice în următoarele cazuri:

a) Gli-Lis în soluţie diluată de HCl,

b) Val-Glu în soluţie diluată de NaOH,

c) Ser-Tir în soluţie diluată de NaOH.

(38) Fiecare din următoarele peptide este supusă reacţiei cu fenilizotiocianat în mediu bazic şi apoi hidrolizată. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice ce au loc pentru:

a) Gli-Ala; b) Ala-Gli; c) Ser-Fen-Met

(39) Indicaţi structurile compuşilor ce se obţin prin reacţia cu 2,4-dinitrofenilhidrazina urmată de hidroliză, pentru:

a) **Ala-Val**; b) Glu-Gli-Cis; c) Gli-Leu-Fen-Pro

(40) O pentapeptidă obţinută prin hidroliza unei proteine în prezenţă de tripsină conţine: arginină, acid aspartic, leucină serină şi tirosină. Pentru a determina secvenţa amino-acizilor din peptidă s-a folosit de trei ori metoda Edman. Compoziţia peptidelor remanente după fiecare tratare a fost:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) arginina, acid aspartic, leucină şi serină;

b) arginină, acid aspartic şi serină;

c) arginină, serină.

Propuneţi justificând secvenţa amino-acizilor în pentapeptidă.

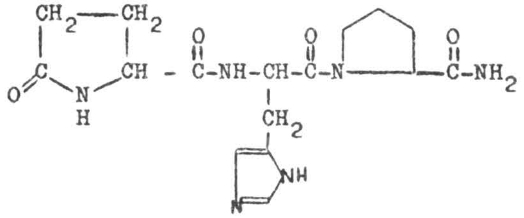
(41) Pornind de la amino-acizi, fără a folosi metoda Merrifield, indicaţi cum se pot sintetiza:

a) dipeptidele: Ala-Gli şi Fen-Val

b) tetrapeptida: Ala-Gli-Fen-Val utilizând cele două dipeptide de la punctul a)

(42) O peptidă conţinând Tir, Ileu, Gli, Arg, Cis, în raportul molar 1:1:1:1:1 nu posedă nici amino-acid N-terminal şi nici amino-acid C-terminal. Explicaţi aceste constatări experimentale.

(43) Tripeptida, a cărei structură este indicată mai jos, reprezintă un hormon tirotrop (stimulează secretarea hormonilor tiroidieni):



Se cere:

a) identificarea amino-acizilor constituenţi sau a derivaţilor acestora,

b) denumirea tripeptidei,

c) abrevierea tripeptidei,

d) produşii reacţiei de hidroliză în mediu acid.

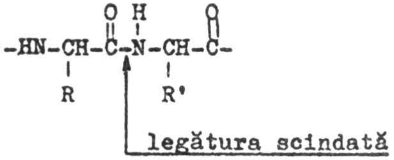
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(44) Cunoscând specificitatea enzimelor proteolitice utilizate pentru scindarea legăturilor peptidice indicaţi produşii ce se formează la tratarea peptidei:

Trp-Met-Gli-Fen-Arg-Fen-Trp-Val-Lis-Ala-Gli-Ser cu:

a) tripsină; b) chimotripsină; c) pepsină

Specificitatea enzimelor proteolitice utilizate pentru scindarea legăturilor peptidice:



chimotripsina: R=Tir, Fen, Trp,

pepsina: R'= Tir, Fen, Trp,

tripsina: R = Lis, Arg.

(45) a) Care este structura pentapeptidei care prin hidroliză parţială conduce la următoarele tripeptide: Gli-Glu-Arg; Glu-Arg-Gli; Arg-Gli-Fen,

b) Precizaţi ce tip de interacţii pot avea loc între două molecule din această pentapeptidă.

(46) Care este structura hexapeptidei H ştiind următoarele:

a) este constituită din: Arg:Gli:Leu:Pro în raportul molar de 1:1:1:3,

b) prolina s-a găsit a fi atât amino-acidul N-terminal cât şi amino-acidul C-terminal,

c) prin hidroliză parţială conduce la următoarele peptide: Gli-Pro-Arg; Arg-Pro; Pro-Leu-Gli.

(47) Propuneţi structura tripeptidei B ştiind că:

a) prin hidroliză conduce la: Leu, Ala şi Fen,

b) nu reacţionează cu fenilizotiocianat,

c) nu este sensibilă la acţiunea carboxipeptidazei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(48) Oxitocina (sau ocitocina), un hormon cu structură de nonapeptidă, este secretat de hipofiză şi stimulează contracţiile muşchiului neted al uterului.

Structura oxitocinei a fost determinată pe baza următoarelor date experimentale:

a) este o peptidă ciclică posedând o legătură disulfurică între două resturi de cisteină,

b) oxitocina redusă (obţinută după reducerea punţii disulfurice) conduce prin hidroliză la: Asn; 2Cis; Gln; Gli; Ileu; Pro; Tir,

c) prin hidroliza parţială a oxitocinei reduse s-au obţinut şapte fragmente:

Asp-Cis	Ileu-Glu	Cis-Tir
Leu-Gli	Tir-Ileu-Glu	Glu-Asp-Cis
Cis-Pro-Leu		

d) glicina este amino-acidul C-terminal,

e) atât acidul glutamic cât şi acidul aspartic se găsesc mai degrabă ca amide (Gln şi Asn) decât ca acizi liberi în resturile de amino-acizi

Pe baza acestor date experimentale se cere:

A) care este secvenţa amino-acizilor în oxitocina redusă,

B) care este structura oxitocinei.

(49) I) Câţi izomeri optici sunt posibili pentru:

a) alanilalanină,

b) alanilglicilprolină,

c) Hipro-Trp-Lis-Gli.

II) Explicaţi de ce la hidroliza alcalină a unei proteine (peptide) se produce racemizarea în timp ce la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hidroliza acidă acest lucru nu se constată

(50) Citocromul „c" este o enzimă ce se găseşte în toate celulele organismelor aerobe, având un rol important în procesul respiraţiei. Se cere să se indice:

a) care este greutatea moleculară minimă a citocromului „c" ştiind că analiza elementară indică un conţinut de 0,43% Fe şi 1,48% S;

b) care este numărul minim de atomi de fier per moleculă ?

c) care este numărul minim de atomi de sulf per moleculă?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IZOPRENOIDE

(1) Care este unitatea structurală a terpenilor ? Indicaţi formula generală a acestora.

(2) Câţi atomi de carbon chirali se găsesc în molecula:

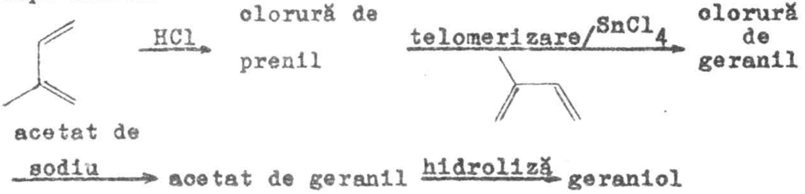
a) mentolului

b) α-terpineolului

(3) Indicaţi două metode de obţinere a dipentenului.

(4) Ce produşi se obţin la ozonoliza mircenului şi respectiv ocimenului.

(5) Geraniolul se poate obţine prin sinteză pornind de la izopren după schema:



Completaţi schema cu formule adecvate.

(6) Nerolul (Z-3,7-dimetil-octa-2,6-dien-1-ol) în prezenţă de acid acetic şi urme de acid sulfuric se ciclizează rezultând α-terpineol. Scrieţi mecanismul acestei reacţii. Ce produşi secundari se obţin ?

(7) La ciclizarea linaloolului (3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol) în mediu acid se formează α-terpineol. Indicaţi mecanismul reacţiei.

(8) Completaţi următoarele scheme de reacţii:

a) citral + anhidridă acetică $\xrightarrow[-H_2O]{}$ pseudoiononă $\longrightarrow$

$\xrightarrow[t^o]{(HCl)}$ α-iononă + β-iononă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $\text{geraniol} \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} A\ (C_5H_8O_3) + B\ (C_3H_6O) + 2CO_2 + 2H_2O$

(9) Ce produşi se obţin prin tratarea limonenului şi respectiv terpinului cu HBr ?

(10) Denumirea ştiinţifică a aloocimenului este 2,6-dimetil-2,4E,6E-octatriena iar cea a neoaloocimenului este 2,6-dimetil-2,4E,6Z-octatriena. Se cere:

a) formulele de structură ale acestor compuşi

b) să se indice care dintre aceşti compuşi conduce la un aduct cu anhidrida maleică precum şi formula aductului

(11) α-, β- şi γ-Terpinenul adiţionează două molecule de acid clorhidric la o moleculă de terpen, conducând la acelaşi produs - 1,4-diclor-1-metil-4-izopropilciclohexan . Stabiliţi formulele de structură a acestor terpeni.

(12) α-Terpineolul - compus utilizat în parfumerie datorită mirosului de liliac, se poate obţine pe mai multe căi:

a) izopren + metilvinilcetonă $\longrightarrow$ A $\longrightarrow$

$$\xrightarrow[(H_2O)]{CH_3MgI} \alpha\text{-terpineol}$$

b) $\alpha\text{-pinen} \xrightarrow{+H_2O/H^+} \alpha\text{-terpineol} \xrightarrow{H_2O} \text{cis-terpin} \longrightarrow$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} \alpha\text{-terpineol}$$

c) acid ciclohexanon-4-carboxilic + $3CH_3MgI \longrightarrow$

$\longrightarrow$ cis-terpin $\longrightarrow$ α-terpineol

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor din scheme.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(13) Industrial, linaloolul se poate sintetiza prin următoarea succesiune de reacţii:

$$\text{izopren} + HCl \longrightarrow A \xrightarrow[(R'O^-Na^+)]{\text{ester acetilacetic}} B \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[\text{b) decarboxilare}]{\text{a) hidroliză}} \text{6-metil-5-hepten-2-onă} \xrightarrow{CH\equiv C{:}^-Na^+}$$

$$\longrightarrow \text{dehidrolinalool} \xrightarrow[(Pd/Pb^{2+})]{+H_2} \text{linalool}$$

(14) In ce relaţii de izomerie se găsesc geraniolul, nerolul şi linaloolul ? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de interconversie dintre aceşti compuşi în mediu acid.

(15) Scrieţi formulele de structură ale următorilor compuşi:

a) mentan (1-metil-4-izopropil-ciclohexan)

b) 1,3-mentadiena

c) 1,(7),3-mentadiena

d) 1,4-mentadiena

e) 1,(7),2-mentadiena

f) 1,5-mentadiena

g) 1,8-mentadiena

h) 1,4,(8)-mentadiena

i) 2,8,(9)-mentadiena

(16) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor dintre limonen şi:

a) H_2/Ni; b) Br_2; c) HCl uscat; d) O_3; e) $KMnO_4/OH^-$;

f) $KMnO_4/H^+$

(17) Stabiliţi structura compusului cu formula moleculară $C_{10}H_{16}O$ ştiind că:

- reacţionează cu NH_2OH şi $C_6H_5-NH-NH_2$
- prin reducere formează neomentol racemic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-se oxidează cu formare de acetonă şi acid 3-metiladipic.

(18) Citronelalul ($C_{10}H_{18}O$) reacţionează cu reactivul Tollens conducând la acidul citronelic ($C_{10}H_{18}O_2$). Prin oxidare energică conduce la acetonă şi acid 3-metiladipic. Stabiliţi structura citronelalului.

(19) (-)Mentona se izomerizează la (+) izomentonă în prezenţă de baze până la stabilirea unui echilibru. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor ce au loc. Cum se numeşte acest proces şi care este efectul observat.

(20) Reprezentaţi conformaţia mentolului ştiind că toţi substituenţii sunt orientaţi ecuatorial.

(21) (-)Carvona se obţine prin semisinteză de la (+)limonen, după schema:

(+)limonen $\xrightarrow{NOCl}$ A $\xrightarrow{\text{izomerizare}}$ B $\xrightarrow[-HCl]{}$ C $\longrightarrow$

(nitrozo-clorură) (carvonoximă)

$\xrightarrow{H_2O}$ (-)carvonă

Completaţi schema cu formulele corespunzătoare.

(22) Prin condensarea citratului cu metiletilcetona se obţin doi produşi izomeri (metilpseudoionone). Prin izomerizarea acestora în prezenţă de acizi se formează un amestec de patru izomeri.

Scrieţi ecuaţiile acestor transformări.

(23) Esterul etilic al acidului 3-metilpimelic se transformă sub acţiunea etoxidului de sodiu în esterul acidului 1-metil-3-ciclohexanon-4-carboxilic. Cum se poate transforma ulterior această combinaţie în mentonă ?

(24) O cetonă cu formula moleculară ($C_{10}H_{16}O$) prin reducere

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

formează mentol ($C_{10}H_{20}O$). Prin oxidarea energică a cetonei inițiale se obține acetonă și acid 3-metiladipic. Care este structura cetonei?

(25) Scrieți formulele cetonelor izomerilor ($C_{10}H_{18}O$) derivați de la mentan. Care dintre ei sunt larg răspândiți în natură ?

(26) Care sunt produșii de oxidare ai α- și β-iononei cu $KMnO_4$ și H_2SO_4.

(27) Ce produși se formează de la mentol prin:

a) oxidare cu CrO_3

b) reducere cu HI

c) tratare cu PCl_5, apoi cu KOH/alcool

d) tratare cu clorură de acetil

(28) Prin încălzirea α- și β-pinenului la 250°C se obține limonen racemic, iar prin încălzire la 350°C se deschid ambele cicluri rezultând aloocimenul. Scrieți ecuațiile reacțiilor respective.

(29) Prin tratarea α-pinenului cu HCl uscat se formează în prima etapă clorhidratul pinenului care se izomerizează în clorura de bornil. Indicați mecanismul reacției.

(30) Indicați mecanismul reacției de transformare a α-pinenului în α-terpineol, prin tratare cu acid clorhidric diluat.

(31) Borneolul poate fi preparat printr-o sinteză dien din 1,5,5-trimetil-1,3-ciclopentadiena și acetat de vinil. Pe lângă borneol se obține în final și un izomer al acestuia - epiborneolul. Indicați reacțiile de obținere a celor doi produși.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(32) Industrial, camforul se obţine din α-pinen care la $180^{o}C$, în prezenţa dioxidului de titan se izomerizează în camfen. Prin tratarea camfenului cu tetraacetat de plumb se obţine acetat de camfen, care la rândul său se izomerizează în acetat de bornil, acesta din urmă la hidroliză se tranformă în borneol care se oxidează la camfor.

Scrieţi ecuaţiile acestor transformări.

(33) Prin încălzirea clorurii de bornil cu baze tari (KOH) se elimină acid clorhidric, obţinând camfen. Scrieţi mecanismul acestei transformări.

(34) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor dintre camfor şi:

a) NH_2OH

b) $C_6H_5-NH-NH_2$

c) Br_2

d) H_2N-NH_2 şi KOH

e) H_2SO_4

(35) Să se reprezinte structura monoterpenoidelor monociclice A, B şi C, ştiind că la oxidarea lor se obţin următorii compuşi:

A $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ glioxal şi 6-metil-2,5-heptandionă

B $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ aldehidă formică şi 3,6-diceto-7-metil-octanal

C $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ 3-cetobutanal şi 4-metil-3-cetopentanal

Compuşii A, B şi C reacţionează cu HCl uscat conducând la un produs unic.

(36) Cum se explică apariţia celor două forme izomere α şi β în cazul ciclizării de tip iononic a geraniolului în prezenţă de catalizatori acizi ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(37) Sinteza unei monoterpenoide aciclice - aloocimen - se poate realiza pe următoarea cale:

$$CH_3-CO-CH_2-CH_3 \xrightarrow{NaC\equiv CH} A \xrightarrow{C_2H_5MgBr} B \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ (CH_3)_2CH-CHO} C \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2/Pd/Pb^{2+}} D \xrightarrow[t^o]{(H^+)} \text{aloocimen}$$

Completaţi schema de reacţie.

(38) Citronelalul ($C_{10}H_{18}O$) este o terpenoidă care reacţionează cu reactivul Tollens rezultând acidul citronelic ($C_{10}H_{18}O_2$). Oxidarea cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ conduce la acetonă şi la acidul 3-metil-adipic. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor indicate şi structura citronelalului.

(39) O substanţă A ($C_{10}H_{18}O$) conduce prin tratare cu clorură de benzoil la o substanţă B care prin hidroliză dă acid benzoic şi substanţa A.

O substanţă izomeră A' ($C_{10}H_{18}O$) reacţionează cu hidroxilamina rezultând B' ($C_{10}H_{19}ON$).

Să se precizeze structura substanţei A, ştiind că prin oxidare dă acetonă, acid oxalic şi acid levulic şi respectiv structura substanţei A', ştiind că unul din produşii care se obţin prin ozonoliză este aldehida formică.

(40) Două substanţe izomere A şi B cu formulă moleculară $C_{10}H_{18}O$ dau următoarele reacţii chimice:

$$A \xrightarrow[-H_2]{} C$$

$$A \xrightarrow{+\ O_3} CH_3-CO-CH_3 + \text{3-metiladipaldehida}$$

$$A \xrightarrow[\substack{2.\ reducere \\ 3.\ oxidare}]{1.(H^+)} B \xrightarrow{oxidare} \text{acid 2-metil-5-izopropiladipic}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

B $\xrightarrow{reducere}$ D + E

($C_{10}H_{20}O$)

Să se precizeze:

- structura compuşilor naturali A şi B precum şi denumirea acestora
- mecanismul reacţiei de transformare A $\xrightarrow{(H^+)}$ B
- izomerii de poziţie ai compusului A

(41) Două substanţe izomere A şi B cu formula moleculară $_{0}O$ dau reacţiile:

A $\longrightarrow$ ($C_{10}H_{19}CNa$)

A $\xrightarrow{oxidare}$ acetonă + acid 3-metiladipic

A $\xrightarrow[-H_2O]{}$ D ($C_{10}H_{18}$) $\xrightarrow{oxidare}$ acetonă + acid 3-metilglutaric + CO_2 + H_2O

B $\xrightarrow{Na}$ E ($C_{10}H_{19}ONa$)

B $\xrightarrow{CH_3COOH}$ F ($C_{12}H_{22}O_2$) $\xrightarrow[-3H_2]{}$ G ($C_{12}H_{16}O_2$)

B $\xrightarrow{oxidare}$ I ($C_{10}H_{18}O$) $\xrightarrow[-H_2O]{H_2NOH}$ oximă

B $\xrightarrow[-H_2O]{}$ amestec de 2 izomeri (K + L) cu formulă moleculară $C_{10}H_{18}$

K $\xrightarrow{oxidare}$ acid 3,7-dimetil-6-ceto-octanoic

L $\xrightarrow{oxidare}$ acid 2-metil-5-izopropiladipic

Să se determine structura compuşilor de la A la L şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor din schemă.

(42) O substanţă A dă următoarele reacţii:

A ($C_{10}H_{18}O$) $\xrightarrow{+CH_3COOH}$ B ($C_{12}H_{21}O_2$)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$A \xrightarrow[(t^{o})]{HCl} C\ (C_{10}H_{17}Cl) \xrightarrow[-HCl]{} D + E$$ (substanţe izomere ce se obţin în funcţie de condiţiile de reacţie cu formula moleculară $C_{10}H_{16}$)

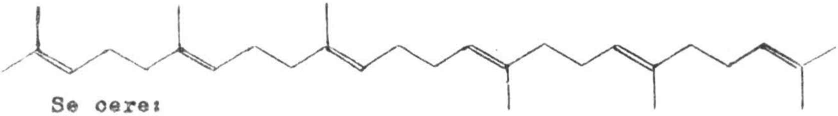
$$D \xrightarrow{oxidare} F\ (C_{10}H_{16}O_{4})$$ - acid 1,2,2-trimetilciclopentan-1,3-dicarboxilic

Stiind că substanţa E se obţine pornind de la ciclopentadienă şi acid dimetilacrilic se cere:

a) structura substanţei A şi izomerii săi sterici

b) ecuaţiile reacţiilor cuprinse în schemă.

(43) Formula squalenului este:



Se cere:

a) să se precizeze din ce clasă de terpenoide face parte

b) să se delimiteze unităţile izoprenice şi să se arate modul de legare a acestora („cap la cap", „cap la coadă" „coadă la coadă")

c) indicaţi configuraţia (Z sau E) a dublelor legături din squalen

d) indicaţi reacţia de transformare enzimatică a farnesolului în squalen

(44) Indicaţi unităţile izomerice din:

a) fitol

b) licopină

c) β-carotină

d) vitamina A

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(45) Completaţi ecuaţiile reacţiilor:

a) farnesol + PCl_5 ⟶ clorură de farnesil $\xrightarrow{Na}$ squalen

b) farnesol + O_3 ⟶

(46) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de oxidare a β-iononei cu:

a) ozon

b) $KMnO_4$

(47) Vitamina K_1 se poate sintetiza pornind de la 2-metil-naftohidrochinonă şi fitol. Scrieţi ecuaţiile de obţinere a vitaminei K_1 pornind de la aceşti compuşi.

(48) Prin ce se diferenţiază din punct de vedere structural vitamina K_1 de vitaminele K_2?

(49) Propuneţi o metodă de sinteză a vitaminei K_3 pornind de la 2-metil-naftalină.

(50) Arătaţi cărei părţi din molecula vitaminelor K se datoreşte activitatea vitaminică a acestora. Argumentaţi răspunsul.

(51) Sintetizaţi α-tocoferol (o componentă a vitaminei E) pornind de la trimetilhidrochinonă şi fitol.

(52) Câţi atomi de carbon asimetrici se găsesc în molecula α-tocoferolului ? Indicaţi.

Dar în molecula α-tocotrienolului?

(53) Prin ce se deosebeşte β-carotina de α-carotina din punct de vedere structural? Dar din punct de vedere de precursori ai vitaminei A?

(54) Cum se transformă β-carotina în vitamina A?

(55) Indicaţi numerotarea atomilor de carbon din molecula 5α-colestan-3β-ol conform normelor I.U.P.A.C.

(56) Care este modul de îmbinare a ciclurilor A şi B în colestan şi respectiv coprostan?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(57) Scrieţi ecuaţia reacţiei de transformare a ergosterolului în vitamina D_2, respectiv a 7-dihidrocolesterolului în vitamina D_3.

(58) Precizaţi structura şi rolul acizilor: colic, desoxicolic şi litocolic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

COMPUSI HETEROCICLICI

(1) Definiţi compuşii heterociclici. Daţi exemple de compuşi heterociclici cu caracter aromatic şi fără caracter aromatic.

(2) Clasificaţi compuşii heterociclici aromatici în funcţie de:

a) numărul atomilor din ciclu

b) numărul şi felul heteroatomilor

(3) Enumeraţi şi exemplificaţi principalele reguli de nomenclatură a compuşilor heterociclici aromatici (conform normelor I.U.P.A.C.)

(4) Argumentaţi variaţia caracterului aromatic în cazul furanului, pirolului şi tiofenului.

(5) Scrieţi structurile limită ale tiofenului şi specificaţi tipul reacţiilor caracteristice şi poziţia în care au loc ţinând cont de structurile limită posibile.

(6) Arătaţi comportarea pirolului şi imidazolului în mediu acid.

(7) Explicaţi de ce tiofen-1,1-dioxidul nu mai prezintă caracter aromatic.

(8) Apreciaţi variaţia caracterului bazic în cazul pirolului, imidazolului, 1,2,4-triazolului şi respectiv tetrazolului.

(9) Comparaţi caracterul acid al pirolului, pirazolului, 1,2,3-triazolului şi tetrazolului.

(10) Indicaţi poziţia în care are loc substituţia electrofilă în cazul:

a) 2-clortiofenului

b) 2-nitropirolului

c) 3-dimetilaminofuranului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) 3-nitrotiofenului

(11) Scrieţi structurile limită ale imidazolului şi arătaţi care dintre acestea are o pondere mai mare în caracterizarea imidazolului.

(12) Scrieţi formulele tautomerilor diazolilor

(13) Completaţi ecuaţiile următoarelor reacţii:

a) $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5 \xrightarrow{P_2O_5}$

b) $C_6H_5-CO-CH(COOC_2H_5)-CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow{P_2O_5}$

c) A $\xrightarrow{?}$ acid 2-metil-furan-3-carboxilic

d) B $\xrightarrow{?}$ acid 2,5-dietilfuran-3,4-dicarboxilic

(A şi B sunt esteri ai unor acizi dicetonici)

e) araban (glicozid) $\xrightarrow{?}$ C $\xrightarrow{?}$ furfurol

(14) Scrieţi ecuaţiile furanului cu:

a) H_2/Ni

b) Br_2 (în metanol)

c) anhidridă maleică

d) 1,2-dicarbmetoxiacetilenă

(15) Scrieţi ecuaţiile 2-metilfuranului cu:

a) Cl_2/CH_2Cl_2 la -40^oC

b) SO_3 + piridină

c) anhidridă acetică/BF_3

d) $HgCl_2/CH_3COONa$

(16) Ce produs rezultă la oxidarea 3,4-dimetilfuranului cu aer în prezenţă de V_2O_5 ?

(17) Reprezentaţi mecanismul reacţiei dintre 2,5-dimetilfuran şi metanol anhidru în prezenţă de acid clorhidric

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(18) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de interconversie dintre furan, pirol şi tiofen.

(19) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor furfurolului cu:

a) Br_2 (în dicloretan)

b) hidroxilamină

c) anilină (în mediu acid)

d) acetaldehidă (în mediu bazic)

e) anhidridă acetică/acetat de sodiu

f) KOH (soluţie concentrată)

g) reactiv Tollens

(20) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor:

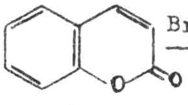
a) acid piromucic $\xrightarrow[\text{(calce sodată)}]{t^o}$ A

b) acid piromucic + Br_2 $\xrightarrow{100^oC}$ B ($C_5H_3BrO_3$)

c) B($C_5H_3BrO_3$) $\xrightarrow{(HNO_3 \text{ diluat})}$ acid fumaric

d) 2-metil-5-formilfuran $\xrightarrow{(KCN)}$ D

(21) Completaţi schema de reacţii:



cumarine

$\xrightarrow{Br_2}$ A $\xrightarrow[-KBr,\ -H_2O]{+KOH}$ B $\xrightarrow[-H_2O]{+2KOH}$ C $\xrightarrow[-KBr]{}$ D $\xrightarrow[-K^+]{+H^+}$ E $\xrightarrow[-CO_2]{t^oC}$ F

F = benzofuran

(22) Să se obţină:

a) 3-etiltiofen dintr-un compus dicarbonilic

b) tetrametiltiofen dintr-o alchină

c) 2,5-dietiltiofen dintr-o dicetonă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(23) Câte tipuri de protoni se pot identifica în molecula tiofenului cu ajutorul spectrelor RMN ? Dar în molecula 2,5-dimetiltiofenului ?

(24) Cum se separă tiofenul din fracţia benzenică obţinută la distilarea cărbunilor de pământ ?

(25) Scrieţi ecuaţiile următoarelor reacţii:

a) tiofen + $CH_3OH \xrightarrow{(ZnCl_2)}$?

b) tiofen + $I_2 \xrightarrow{(HgO)}$?

c) 2-etiltiofen + $H_2SO_4 \longrightarrow$?

d) 2,3-dietiltiofen + $CH_3COCl \xrightarrow{(SnCl_4)}$?

e) tiofen + CH_2O + HCl $\longrightarrow$?

f) 2-metiltiofen + N-bromsuccinimidă $\longrightarrow$?

(26) Completaţi ecuaţiile următoarelor transformări:

a)

b)

c)

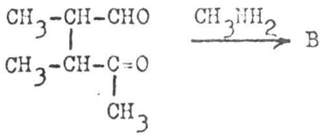
(27) Preparaţi 3-hidroxibenzo-(b)-tiofen pornind de la acid tiosalicilic şi acid monocloracetic.

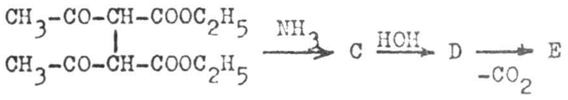
(28) Câţi izomeri cu nucleu pirolic prezintă compusul cu formula moleculară C_6H_9N ? Denumiţi-i.

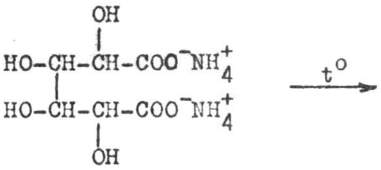
(29) Completaţi ecuaţiile următoarelor reacţii:

a) $C_6H_5\text{-CO-}CH_2\text{-}CH_2\text{-CO-}C_6H_5 \xrightarrow{NH_3}$ A

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) 

c) 

d) 

(30) Să se sintetizeze:

a) pirol din acid succinic

b) 1-fenilpirol din aldehidă succinică

c) 2,3,5-trimetilpirol din 3-aminobutanonă

d) 2,5-dimetil-3-carbetoxipirol din -aminocrotonat de etil

(31) Scrieţi ecuaţiile următoarelor reacţii:

a) pirol + KOH

b) pirol + C_6H_5-MgBr

c) pirol + Br_2

d) pirol + anhidridă acetică

e) pirol + clorură de p-nitrobenzendiazoniu

(32) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de condensare ale 2,4-dimetilpirolului cu aldehidă formică în mediu acid, respectiv bazic.

(33) Ce se obţine la oxidarea cu acid cromic a 2,4-dietilpirolului?

(34) Scrieţi ecuaţia reacţiei de condensare a pirolului cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

p-N,N-dimetilaminobenzaldehida în mediu acid. Cum explicaţi culoarea roşu-violet a compusului rezultat ?

(35) Ce produşi se obţin la încălzirea energică a N-metilpirolului şi respectiv a N-benzilpirolului ?

(36) Ce produs secundar se obţine la formilarea pirolului în condiţiile reacţiei Reimer-Tiemann ? Propuneţi un mecanism.

(37) Scrieţi formulele a doi amino-acizi naturali cu nucleu pirolic - pirolina şi hidroxipirolina. Ce produşi se obţin prin decarboxilarea acestor amino-acizi ?

(38) Scrieţi ecuaţia de condensare a 2,4-dimetilpirolului cu aldehida formică în mediu acid cu obţinerea de 3,5-dimetildipirilmetan. Ce se obţine prin oxidarea dipirilmetanului obţinut mai sus cu clorură ferică ?

(39) Scrieţi ecuaţiile de obţinere a indolului şi a derivaţilor de indol pornind de la:

a) anilină

b) o-etilanilină

c) fenilhidrazona acetonei

d) N-acetil-o-toluidina

(40) Care este poziţia cea mai reactivă în reacţiile de substituţie electrofilă a indolului ? Argumentaţi.

(41) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor dintre indol şi:

a) Br_2 în dioxan

b) SO_3 şi piridină

c) clorură de p-nitrobenzendiazoniu

d) cloroform şi hidroxid de sodiu

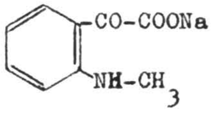
(42) Scrieţi formulele tautomere ale 3-hidroxiindolului şi formula indigoului obţinut prin oxidarea acestuia.

(43) Sărurile de sodiu şi respectiv de argint ale izatinei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(2,3-dicetoindolina) reacţionează cu iodura de metil conducând la doi derivaţi metilaţi A (cu t.t. 134°C) şi respectiv B (cu t.t. 101-102°C). Să se atribuie formulele structurale pentru A şi B pe baza următoarelor date:

- Izomerul A reacţionează cu soluţiile de NaOH formând



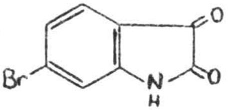
care prin acidulare trece iarăşi în metilderivatul iniţial al izatinei.

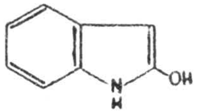
- Izomerul B se dizolvă şi el în soluţie de NaOH, dar la acidularea soluţiei nu se formează derivatul metilat iniţial, ci izatina.

(44) Izatina se condensează aldolic şi crotonic cu componente metilenice reactive, în poziţia 3. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de condensare ale izatinei cu acetofenona şi acetaldehida.

(45) Ce structură are compusul $C_8H_5NCl_2$ rezultat în urma reacţiei dintre indol şi SO_2Cl_2, dacă acelaşi compus se formează şi prin acţiunea PCl_5 asupra 2,3-dioxiindolului ?

(46) Ce compuşi rezultă la tratarea următoarelor substanţe cu KOH ?

a) 

b) 

(47) Indolul şi 3-metilindolul nu dau reacţii de cuplare cu clorura de benzendiazoniu; în schimb 2-metilindolul dă această reacţie formând azoderivatul A. Ce formulă are A ştiind că prin scindarea reductivă (Sn + HCl) a lui A se obţine 3-amino-2-metilindol ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(48) Porfina - un compus macrociclic ce conţine în moleculă 4 nuclee pirolice - se obţine prin încălzirea α-pirolaldehidei cu acid formic.

a) scrieţi ecuaţia reacţiei de obţinere

b) reprezentaţi structura porfinei prin structuri limită

c) explicaţi caracterul aromatic al porfinei

(49) Reprezentaţi prin structuri limită adecvate:

a) izoxazol

b) tiazol

c) pirazol

d) imidazol

(50) Scrieţi formulele tautomere ale:

a) 3-metilpirazolului şi 5-metilpirazolului

b) 4-metilimidazolului şi 5-metilimidazolului

(51) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a:

a) izoxazolului din acetilacetonă şi hidroxilamină

b) tiazolului din monocloracetaldehidă şi tiouree

c) benztiazolului din o-aminotiofenol şi acid formic

d) pirazolului din aldehidă propargilică şi hidrazină

e) imidazolului din glioxal, amoniac şi aldehidă formică

(52) Preparaţi 1-fenil-3-metil-5-pirazolonă folosind ester acetilacetic.

(53) Prezentaţi formulele tautomere ale 1-fenil-3-metil-5-pirazolonei şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor acestor tautomeri cu:

a) acid azotos

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) clorură de benzendiazoniu

c) iodură de etil

d) diazometan

e) cetenă

(54) Preparaţi piramidonul (1-fenil-2,3-dimetil-4-dimetil-amino-5-pirazolona) folosind 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.

(55) In mediu bazic imidazolul formează un anion căruia i se pot atribui două structuri limită. Reprezentaţi aceste structuri limită şi comparaţi reactivitatea imidazolului şi a anionului său în reacţiile de substituţie electrofilă.

(56) Sintetizaţi hidantoina (2,4-dioxoimidazolina) din clorură de cloracetil şi uree.

(57) Obţineţi N-fenilsidnona pornind de la N-fenilglicina.

(58) Reprezentaţi formulele tautomere ale 1,2,4-triazolului.

(59) Scrieţi structurile limită ale piridinei şi comparaţi reactivitatea acesteia cu cea a benzenului.

(60) Indicaţi poziţiile din molecula piridinei în care are loc:

a) atac electrofil

b) substituţie electrofilă

c) substituţie nucleofilă

(61) Explicaţi de ce α- şi γ-piranul nu sunt stabili, în timp ce sărurile de piriliu au caracter aromatic şi sunt stabile.

(62) Reprezentaţi α-pirona şi γ-pirona prin structuri limită şi explicaţi stabilitatea derivaţilor lor.

(63) Ce produs se obţine la reducerea α- şi γ-pironei în mediu acid ?

(64) Preparaţi percloratul de 2,6-dietil-3-metil-piriliu din izobutenă şi clorura acidă corespunzătoare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

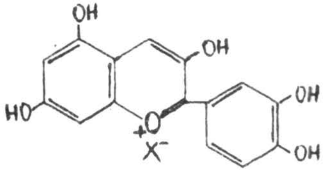
(65) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor dintre percloratul de 2,4,6-trimetil-piriliu şi :

a) etilamină

b) cianură de sodiu

c) fenil-litiu

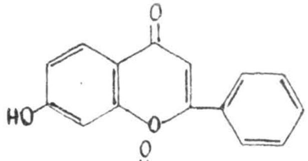
(66) Cianidina — sare de 3,5,7,3',4'-pentahidroxiflaviniu - are următoarea structură în mediu acid (culoare roşie):



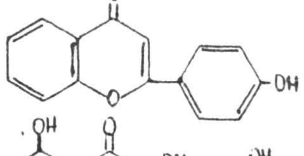
Ce structură va avea cianidina în mediu slab bazic (culoare purpurie) şi în mediu puternic bazic (culoare albastru-închis) ?

(67) Nucleul flavonei - (2-fenil-γ-cromona) - intră în constituţia unui număr mare de coloranţi vegetali galbeni. Unii dintre aceştia se folosesc ca reactivi în chimia analitică datorită proprietăţii lor de a forma compuşi chelatici cu cationi trivalenţi. Care dintre derivaţii flavonici de mai jos pot forma chelaţi:

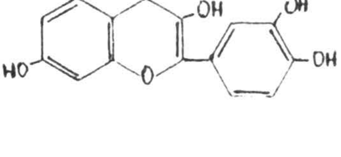
a)



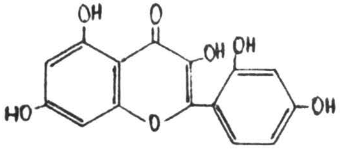
b)



c)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) 

(68) Preparaţi xantena (dibenzo-γ-piranul) folosind acid salicilic.

(69) Sintetizaţi 2,4,6-trimetil-piridină din acetilat de etil, aldehidă acetică şi amoniac (metoda Hantzsch).

(70) Sintetizaţi 2-butil-piridină din piridină şi butil-litiu.

(71) Scrieţie ecuaţiile reacţiilor piridinei cu:

a) acid perbenzoic

b) amidură de sodiu

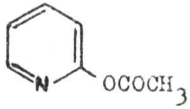
c) acid sulfuric fumans (20% SO_3)

d) hidroxid de potasiu (topire alcalină)

e) iodură de metil

(72) Se încălzeşte la 150°C sarea de potasiu a acidului 3-piridin-sulfonic cu iodură de metil. Ce structură va avea compusul rezultat prin introducerea în apă a substanţei obţinute mai înainte ?

(73) Să se sintetizeze:

a) 

din piridină

b) 3-hidroxi-piridină din 3-nitro-piridină

c) 2-amino-piridină din 2-metil-piridină

d) 2-benzoilaminopiridină din piridină

e) β-piridil-metilcetona din esterul etilic al acidului β- piridincarboxilic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(74) Preparaţi 2- şi 4-etil-piridină pornind de la piridină şi iodură de etil. Ce produs se formează ca intermediar ?

(75) Se condensează crotonic 2-metil-piridina cu benzaldehida la 200°C. Produsul obţinut se scindează prin intermediul ozonidei respective, rezultând doi compuşi, A şi B.

a) scrieţi ecuaţiile reacţiilor ce au loc ;

b) ce structură are substanţa ce se formează prin tratarea lui A (derivat al piridinei) cu KOH ?

(76) Se reduce 2,5-dimetil-4-hidroxi-piridina cu sodiu şi etanol. Compusul rezultat este încălzit în prezenţă de acid sulfuric.

a) precizaţi structura compuşilor rezultaţi

b) indicaţi atomi chirali din moleculele produşilor obţinuţi

(77) Scrieţi formulele tautomere pentru α- şi γ-hidroxi-piridine.

(78) Să se reprezinte echilibrele tautomere posibile pentru:

a) α-etil-piridina

b) α,α'-diamino-piridina

c) α-amino-β-metil-piridina

(79) Hidroxizii N-alchilpiridinici se pot transpune - analog cu bazele coloranţilor bazici trifenilmetanici - în pseudobaze (combinaţii carbonilice). Indicaţi formula adevăratei baze a hidroxidului de N-metilpiridiniu şi formulele combinaţiilor carbonilice posibile (α şi β) cu proprietăţi de pseudobaze.

(80) Prin oxidarea unui alcaloid se obţine un acid piridin - carboxilic cu t.t. 232°C. S-a stabilit experimental că se obţine acelaşi acid şi prin decarboxilarea acizilor 2,3-piridindicarboxilic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi respectiv 3,4-piridindicarboxilic. Ce structură are acidul rezultat la oxidarea alcaloidului ?

(81) Explicaţi reactivitatea redusă a grupei carbonil din xantonă. Ce reacţii au loc şi ce reacţii nu au loc la grupa carbonil din xantonă ?

(82) Transformaţi xantona în xanthidrol şi pe acesta în clorură de xantiliu.

(83) Sintetizaţi 2,6-dimetil-4-etil-piridină prin metoda Hantzsch.

(84) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor 4-metil-piridinei cu:

a) acid clorhidric

b) iodură de etil

c) clorură de acetil

d) acid perbenzoic

(85) Arătaţi de ce reacţiile de nitrare şi respectiv de sulfonare a piridinei decurg în condiţii foarte energice.

(86) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor 2-metil-piridinei cu amidură de sodiu.

(87) Ce produşi se obţin la reducerea piridinei cu:

a) $LiAlH_4$

b) Na + NH_3 lichid/etanol

c) Sn + HCl

d) H_2/Ni

(88) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor clorurii de N-etilpiridiniu cu:

a) KOH b) dimetilamină

(89) Sintetizaţi α-, β- şi respectiv γ-picolină pornind de la piridină.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(90) Ce substanțe se obțin la oxidarea:

a) 2-metilpiridinei

b) 3-izopropilpiridinei

c) 4-etilpiridinei

(91) Sintetizați piridina prin două metode

(92) Prin oxidarea piridinei cu clorură ferică la 300-350°C se obține 2,2'-dipiridiliul, iar prin tratarea acestuia cu 1,2-dibrommetan se obține ierbicidul diquat. Scrieți ecuațiile reacțiilor.

(93) Ce produși se obțin la oxidarea chinolinei cu permanganat de potasiu, respectiv ozon?

(94) Scrieți formulele complecșilor 8-hidroxichinolinei (oximei) cu calciu și aluminiu.

(95) Care dintre combinațiile de mai jos sunt optic active și care este numărul maxim de izomeri optici pentru fiecare:

a) 2,6-dimetilpiperidina

b) 2-metil-6-etilpiperidina

c) 2,4-dimetilpiperidina

(96) Completați schemele de reacții de mai jos:

a) $Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br \xrightarrow{2KCN} A \xrightarrow{Na/EtOH} B \xrightarrow[2)\ t^o]{1)\ HCl} C$

b) 1-amino-5-clorpentan $\xrightarrow{t^o} A$

c) $CH_2O + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOR \longrightarrow A \xrightarrow{CH_3COCH_2COOR} B \longrightarrow$

$\xrightarrow{enolizare} C \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3} D \xrightarrow[-2H]{} E \xrightarrow[2)\ -CO_2]{1)\ KOH} C$

d) 1,5-dibrompentan $\xrightarrow{C_6H_5\text{-}NH_2} A \xrightarrow{HNO_2} B$

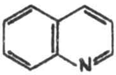
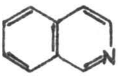
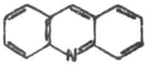
e) $CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CHO + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOR \xrightarrow{aditie\ 1,4} A \longrightarrow$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\xrightarrow{\text{enolizare}} B \xrightarrow[-H_2O]{NH_3} C$$

(97) Se monosulfonează piridina şi apoi se încălzeşte sarea de potasiu a acidului sulfonic rezultat cu iodură de potasiu la $150^{o}C$. Ce structură va avea combinaţia rezultată?

(98) Denumiţi conform normelor I.U.P.A.C. următoarele substanţe:

a)  b)  c) 

(99) Sintetizaţi chinolină pornind de la:

a) anilină şi glicerină

b) o-aminobenzaldehidă şi aldehidă acetică

(100) Sintetizaţi 2,7-dimetilchinolină pornind de la m-toluidină şi aldehidă acetică.

(101) Scrieţi ecuaţiile reacţiei chinolinei cu:

a) iodură de etil

b) acid sulfuric la $220^{o}C$

c) amestec nitrant la $0^{o}C$

d) acid peracetic

e) amidură de sodiu

f) hidroxid de potasiu la $250^{o}C$

(102) Care sunt produşii ce se pot obţine prin reducerea chinolinei cu diverşi agenţi reducători?

(103) Scrieţi formulele combinaţiilor complexe formate de 8-hidroxichinolină (oxină) cu ionii de Mg şi Al.

(104) Un compus heterociclic cu formula moleculară C_9H_7N prin oxidare cu $KMnO_4$ în mediu alcalin conduce la un amestec de acid **ftalic** şi acid piridin-3,4-dicarboxilic (acid cincomeronic).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Determinaţi structura heterociclului.

(105) Sintetizaţi 1-metilizochinolina pornind de la 2-feniletilamină şi clorură de acetil.

(106) Scrieţi ecuaţiile izochinolinei cu:

a) iodură de metil

b) acid peracetic

c) amestec nitrant

d) $Br_2/AlCl_3$

e) amidură de sodiu

f) hidroxid de potasiu

(107) Explicaţi de ce reacţiile de substituţie electrofilă a izochinolinei au loc la nucleul benzenic în timp ce reacţiile de substituţie nucleofilă au loc la nucleul piridinic.

(108) Explicaţi de ce reacţiile de substituţie nucleofilă a izochinolinei au loc în poziţia 1 şi nu în poziţia 3.

(109) După sulfonarea chinolinei cu acid sulfuric s-a obţinut un acid monosulfonic care supus topirii alcaline dă un compus identic cu cel sintetizat din o-aminofenol prin metoda Skraup. Care este formula acidului chinolin-sulfonic obţinut?

(110) Un derivat al chinolinei ($C_{10}H_7O_2N$) prin oxidare cu $KMnO_4$ în mediu alcalin conduce la acidul 2,3,4-piridintricarboxilic. Scrieţi ecuaţia reacţiei.

(111) Cu ce acid carboxilic se condensează difenilamina în prezenţă de clorură de zinc pentru a se obţine 9-etilacridina ?

(112) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor acridinei cu:

a) iodură de propil

b) permanganat de potasiu

c) bicromat de potasiu şi acid acetic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(113) Obţineţi fenoxazină (dibenzo-4H-1,4-oxazina) pornind de la o-nitrofenol şi fenotiazină (dibenzo-4H-1,4-tiazina) folosind difenilamina.

(114) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor la condensarea dintre acetilacetonă şi:

a) uree

b) tiouree

c) guanidină

(115) Acidul barbituric se obţine prin condensarea esterului malonic cu uree în prezenţă de etoxid de sodiu. Scrieţi ecuaţiile acestei reacţii.

(116) Formulaţi structurile tautomere ale acidului barbituric.

(117) Explicaţi de ce acidul barbituric şi acidul 5-etilbarbituric au valori apropiate ale constantelor de aciditate, în timp ce acidul 5,5-dietilbarbituric are constanta de aciditate mult mai scăzută. Explicaţi această diferenţă.

(118) Chinazolina (benzo-[d] -pirimidina) prin oxidare cu permanganat de potasiu dă acidul pirimidin-4,5-dicarboxilic. Scrieţi aceste reacţii.

(119) Sintetizaţi fenazină (dibenzopirazină) prin condensarea o-fenilendiaminei cu pirocatechină.

(120) Ce produşi 1,3,5-triazinici se obţin prin polimerizarea

a) acidului cianic

b) cianamidei

c) clorurii de cianuril

(121) Purina (7-H-imidazol- [4,5-d] -pirimidina) se obţine prin condensarea 4,5-diaminopirimidinei cu acidul formic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Scrieţi ecuaţia reacţiei.

(122) Scrieţi ecuaţia reacţiei dintre acidul uric (2,6,8-tri-hidroxipurin) şi oxiclorură de fosfor.

(123) Bazele purinice - hipoxantina, adenina şi guanina-sunt componente ale acizilor nucleici. Scrieţi formulele acestor baze ştiind că sunt derivaţi de la purină (6-hidroxi-, 6-amino- şi respectiv 2-amino-6-hidroxi-).

(124) Reprezentaţi echilibrul tautomer în cazul guaninei (2-amino-6-hidroxipurina).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

COLORANȚI

(1) Ce particularități structurale trebuie să prezinte o substanță pentru a fi colorată?

(2) Ce este un colorant?

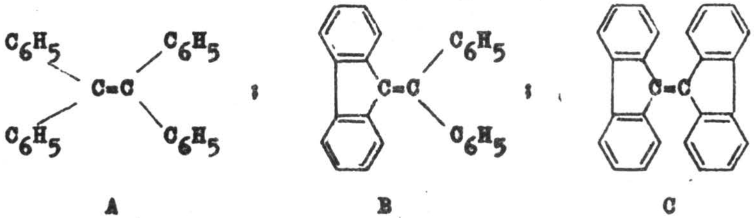
(3) Definiți noțiunea de cromofor și auxocrom

(4) Enumerați principalele grupe cromofore și respectiv auxocrome.

(5) Clasificați coloranții după structura lor chimică. Dați exemple din fiecare clasă.

(6) Clasificați coloranții după proprietățile tinctoriale.

(7) In cazul compușilor:

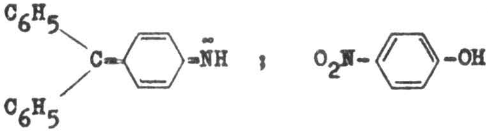


se constată că tetrafenil etena (A) este incoloră, difenilendifeniletena (B) este slab galbenă, iar bis-difenilenetena (C) este roșie. Explicați această deplasare batocromă în cazul celor trei compuși.

(8) Care dintre cele două substanțe de mai jos absoarbe în vizibil și de ce?

fluorenona antrona

(9) In urma căror reacţii simple fucsonimina (A), respectiv p-nitrofenolul (B) suferă un efect batocrom?



A B

(10) Arătaţi care dintre compuşii: p-dimetilaminoazobenzen şi p-dimetilamino-p'-nitroazobenzen este roşu şi care este galben. Argumentaţi răspunsul.

(11) Ce efect se produce în cazul complexării alizarinei cu ioni ai unor metale tranziţionale (fier, crom, aluminiu etc.) Dar în cazul complexării 3-carboxi-4-hidroxi-4'-nitroazobenzenului?

(12) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a unor coloranţi azoici folosind următoarele materii prime:

a) acid sulfanilic şi dimetilanilină

b) acid sulfanilic şi β-naftol

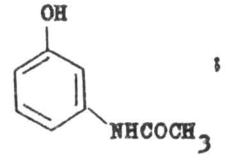
c) anilină şi fenol

d) p-nitroanilină şi acid salicilic

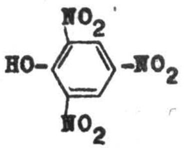
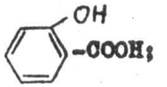
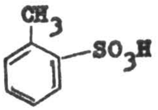
e) benzidină şi acid naftionic

f) p-toluidină şi rezorcină

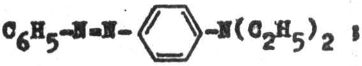
(13) Care din următoarele substanţe pot fi folosite drept componente de cuplare cu săruri de diazoniu?

a) $C_6H_5-CH_3$; b)  ; c) $C_6H_5-N(CH_3)_2$

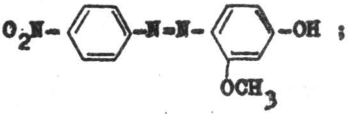
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

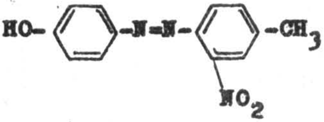
d)  ; e)  f) 

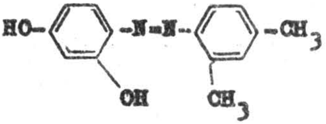
(14) Stabiliţi pentru fiecare din coloranţii de mai jos componenta de diazotare şi respectiv componenta de cuplare din care provin:

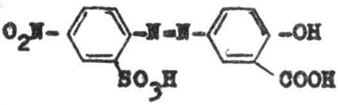
a)  ;

b)

c)  ;

d) 

e) 

f) 

(15) Să se scrie formulele azoderivaţilor care se obţin prin condensarea combinaţiilor de mai jos şi să se arate care dintre azoderivaţii respectivi se pot obţine şi printr-o reacţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

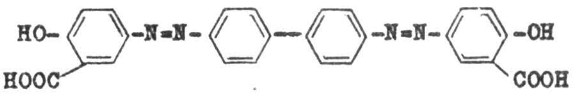
de cuplare:

a) m-cloranilina şi nitrozobenzen

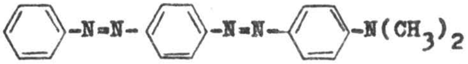
b) anilină şi p-nitrozodimetilanilină

c) p-nitroanilină şi nitrozobenzen

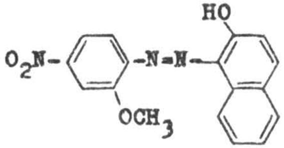
(16) Folosind ca materie primă benzenul să se sintetizeze Crisamina G, cu formula:



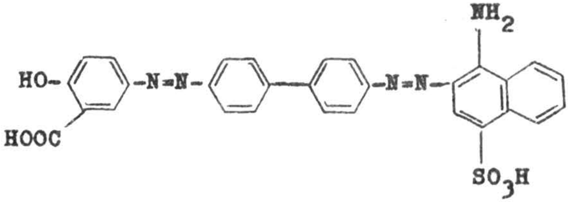
(17) Pornind de la anilină sintetizaţi colorantul cu formula:



(18) Arătaţi cum se poate obţine direct pe fibră, la rece, următorul colorant:



(19) Stabiliţi cum se poate obţine următorul colorant pornind de la benzidină:

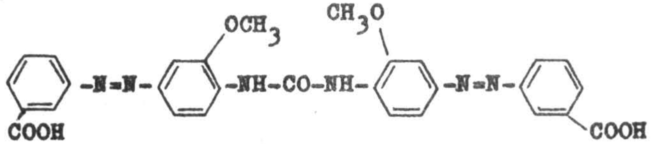


(20) Ce structură va avea colorantul obţinut din benzidină diazotată şi acid 2-amino-8-naftol-6-sulfonic (acid γ), în:

a) mediu acid; b) mediu alcalin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(21) Care sunt materiile prime şi etapele sintezei colorantului:

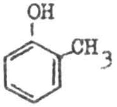


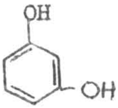
(22) Utilizând doar m-fenilendiamina indicaţi reacţiile de obţinere a doi coloranţi azoici.

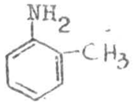
(23) Scrieţi formula colorantului azoic ce se poate obţine din acid salicilic şi 4-hidroxi-4'-aminodifenil şi specificaţi din ce categorie de coloranţi face parte, din punct de vedere tinctorial.

(24) Colorantul azoic obţinut din 4-clor-2-aminofenol şi acid H (N-acetilat) vopseşte lâna în portocaliu. Care este structura acestui colorant şi ce efect se produce la complexarea cu săruri de crom.

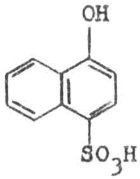
(25) Se dau următoarele componente de cuplare:

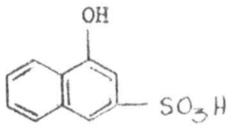
a) 

; b) 

c) 

o-crezol rezorcină o-toluidină

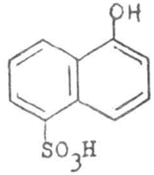
d) 

; e) 

acid 4-hidroxi-naftalin-1-sulfonic

acid 1-hidroxi-3-naftalin-sulfonic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

f) 

acid 1-hidroxi-5-naftalinsulfonic

Indicaţi poziţia şi mediu în care are loc cuplarea cu săruri de diazoniu.

(26) Componente importante în reacţiile de cuplare cu săruri de diazoniu sunt o serie de acizi aminonaftolsulfonici. Scrieţi formulele şi indicaţi poziţiile şi mediul de cuplare ale următorilor acizi aminonaftolsulfonici:

a) acid 1-amino-8-hidroxi-3,6-naftalindisulfonic (acid H)

b) acid 6-amino-1-hidroxi-3-naftalinsulfonic (acid I)

c) acid 1-amino-8-hidroxi-4,6-naftalindisulfonic (acid K)

(27) Metiloranjul (oranj III, heliantină) se obţine pornind de la acid sulfanilic şi dimetilanilină. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a acestuia.

(28) Colorantul oranj I se obţine din acid sulfanilic şi -naftol. Care este structura sa?

(29) Scrieţi formula colorantului rezultat din sarea de diazoniu a p-nitroanilinei şi acid 1,8-dihidroxi-3,6-naftalindisulfonic (acid cromotropic).

(30) Reprezentaţi structura colorantului „Roşu de Congo" ce se obţine din benzidină şi acid naftionic.

(31) Un colorant trisazoic de culoare neagră se obţine prin cuplarea clorurii de p-nitro-benzendiazoniu cu -naftil-amină urmată în ordine de reducerea grupei nitro, tetraazotare şi cuplare cu două molecule de acid 3-hidroxi-naftalen-2-carboxilic. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(32) Coloranţii cu denumirea comercială „Cromoftal" folosiţi ca pigmenţi se prepară prin cuplarea sării de diazoniu provenită de la anilină sau anilină substituită pe nucleu cu acid 3-hidroxi-naftalen-2-carboxilic urmată de transformarea grupei carboxil în clorură acidă şi apoi condensarea acesteia cu o diamină aromatică (benzidină, p-fenilendiamină) în raport molar de 2:1. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a unui astfel de colorant.

(33) Scrieţi structura colorantului „Roşu acid rezistent G" obţinut prin cuplarea sării duble de diazoniu a acidului benzidin-2,2'-disulfonic cu β-naftolul.

(34) Colorantul substantiv „Roşu direct 1" se obţine prin cuplarea clorurii de benzidin-tetrazoniu cu acid salicilic în mediu bazic şi cu acid γ- în mediu acid. Reprezentaţi structura acestui colorant.

(35) Prin tratarea cu fosgen a colorantului azoic obţinut din clorura de (meta nitro) benzendiazoniu şi o-anisidină (cu gruparea amino protejată temporar) se obţine un derivat simetric de la uree disubstituită. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

(36) Colorantul „Violet acid 6" se obţine prin cuplarea sării de diazoniu a p-aminoacetanilidei cu acid cromotropic (acid 1,8-dihidroxi-3,6-naftalindisulfonic) în mediu bazic. Reprezentaţi structura acestui colorant.

(37) Colorantul „Violet mordant 5" face parte din clasa coloranţilor azoici cromatabili şi se obţine prin cuplarea sării de diazoniu obţinută prin diazotarea acidului 2-aminofenol-4-sulfonic cu β-naftolul. Cu ionii de crom trivalenţi formează complecşi direct pe fibră (postcromare). Scrieţi formula complexului cu crom trivalent a acestui colorant (1:1). Ce efect se produce la complexare?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(38) Prin sulfonarea alizarinei urmată de salifiere se obţine sarea de sodiu a acidului alizarin-3-sulfonic (Roşu de alizarin S) care vopseşte lâna pe mordant de crom în culoarea bordo. Scrieţi structura colorantului.

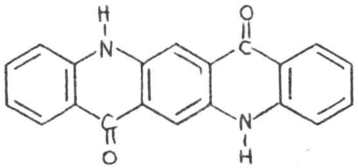
(39) Prin încălzirea chinizarinei (1,4-dihidroxiantrachinonă) cu p-toluidină se obţine 1,4-di(-p-tolil)-aminoantrachinona care se sulfonează şi salifiează, obţinându-se colorantul „Verde acid 25". Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

(40) Colorantul antrachinonic de cadă „Roşu Indantren 56K" se obţine prin dibenzoilarea 1,4-diamino-antrachinonei. Scrieţi formula colorantului.

(41) Indantrona, reprezentantul de bază al coloranţilor indantronici se obţine prin încălzirea catalitică a 1-amino-2--bromantrachinonei sau prin topirea alcalină (KOH), oxidativă a 2-aminoantrachinonei. Scrieţi ecuaţiile reacţiei.

(42) Prin încălzirea în prezenţă de cupru metalic a 1-clor-2-aminoantrachinonei cu gruparea amino protejată prin acilare cu anhidridă ftalică, urmată de deprotejarea grupei amino şi condensare se obţine cu randament mare flavantrona. Acelaşi colorant se obţine cu randament mic şi prin topire alcalină, oxidativă la temperatură de 300°C a 2-aminoantrachinonei. Scrieţi formula colorantului.

(43) Trans-chinacridona liniară („pigment violet 19") cu formula:



se obţine pornind de la acid tereftalic şi anilină. Scrieţi ecuaţiile de obţinere a acestui pigment.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(44) Dibenzantrona (Violantrona) se obţine prin fuziunea alcalină a benzantronei. Ca produs secundar se obţine izoviolantrona. Scrieţi formulele celor doi coloranţi.

(45) Un colorant trifenilmetanic bazic se obţine prin condensarea aldehidei benzoice cu N,N-dimetilanilina (raport molar 1:2) urmată de oxidarea leucobazei cu dioxid de plumb în bază carbinolică, care în prezenţă de HCl se transformă în Verde Malachit. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

(46) „Rozanilina" (Fucsina) se obţine prin oxidarea unui amestec echimolecular de anilină, orto şi para-toluidină şi apoi tratarea bazei carbinolice rezultate cu acid clorhidric. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

(47) „Fenolftaleina" se prepară din anhidridă ftalică şi fenol încălzite în prezenţă de acid sulfuric concentrat sau de clorură de zinc anhidră. Scrieţi structura colorantului în mediu acid şi respectiv în mediu slab bazic şi bazic puternic.

(48) „Rodamina B" se obţine prin condensarea meta-dietilaminofenol cu anhidrida ftalică (2:1) şi apoi acidulare cu acid clorhidric. Reprezentaţi structura acestui colorant.

(49) „Fluoresceina" se sintetizează prin condensarea rezorcinei cu anhidridă ftalică (2:1) în prezenţă de acid sulfuric concentrat sau clorură de zinc anhidră. Scrieţi structura colorantului în mediu neutru şi în mediu alcalin.

(50) „Benzoflavina", colorant acridinic se obţine prin condensarea benzaldehidei cu 2,4-toluidendiamină (1:2) în prezenţă de acid clorhidric, urmată de oxidarea leucobazei cu clorură ferică. Reprezentaţi structura colorantului.

(51) Indigoul se obţine prin oxidarea cu oxigen din aer a indoxilului (3-hidroxi-indol) sau prin topirea cu KOH a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

N-fenilglicinei. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a indigoului.

(52) Tioindigoul se obţine din acid tiosalicilic şi acid monocloracetic prin topire cu NaOH urmată de decarboxilarea acidului tioindoxil-2-carboxilic şi oxidare cu sulf în prezenţă de NaOH. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor.

(53) Reprezentaţi structura ftalocianinei cuprice ştiind că aceasta se obţine din ftalonitril (4 moli/1 mol de ftalocianină) şi clorură cuprică.

(54) Prin tratarea unui colorant (sau a unui intermediar ce urmează a fi transformat în colorant) cu o grupare amino liberă, cu clorură de cianuril se obţine un colorant reactiv diclortriazinic. Reprezentaţi schema obţinerii unui astfel de colorant reactiv şi modul de fixare a acestuia pe fibra celulozică.

(55) Un albitor optic „Blancofor R" se obţine din acidul 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic şi izocianat de fenil (1:2). Scrieţi formula acestui albitor optic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RASPUNSURI - STEREOCHIMIE

(2) Din formula: $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$

unde $[\alpha]$ = -16°, l = 5 cm = 0,5 dm, c = 1,2 g/7,5 ml =
= 0,16 g/ml

Se poate calcula α = -16·0,16·0,5 = -1,28°

(3) $[\alpha]_D^{20} = 37^o$

(4) a) $[\alpha]_D^{25} = -6^o$ b) $[\alpha]_D^{25} = 0$

(5) $[\alpha]_D^{20} = 16$

(6) $[\alpha]_D^{20} = 62,14$

(7) Se notează cu x, respectiv y concentrațiile la echilibru ale anomerilor α respectiv β și se stabilește sistemul:

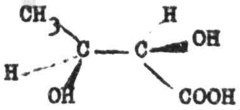
$$x + y = 1$$
$$112,2\,x + 18,7\,y = 52,6$$

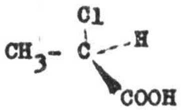
$$x = 0,3626$$
$$y = 0,6374$$

(8) Anomerul α este în proporție de 28% iar anomerul β este în proporție de 72%

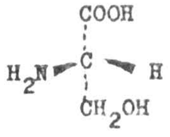
(9) b) 7,95

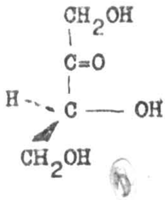
(11) a) Nu; b) Da c) Da d) Nu

(15) a) 

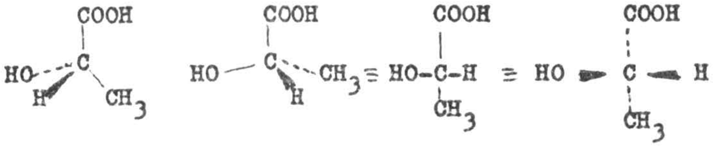
b) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) 

d) 

(16) Formula de proiecţie Fischer rezultă prin rabatarea într-un singur plan (acela al catenei atomilor de carbon) a tuturor substituenţilor moleculei. In acest scop se roteşte modelul (a) până când substituenţii cei mai voluminoşi ajung în spatele privitorului (b)



(a) (b) (c) (d)

Prin rabatarea în plan a grupărilor OH, CH_3 şi a atomului de H se ajunge la formula de proiecţie Fischer (c). In această reprezentare convenţională se presupune că atomul de carbon central este în planul hârtiei, că cele două legături verticale sunt orientate în spatele planului hârtiei, iar cele două legături orizontale sunt orientate spre privitor (d).

In cazul în care molecula este mai complicată, pentru scrierea corectă a formulelor de proiecţie este necesar să se ţină seama de următoarele precizări (convenţia lui Fischer):

a) se reprezintă o conformaţie intercalată în care toţi atomii de carbon ai catenei principale sunt coplanari (conformaţie în zig-zag)A

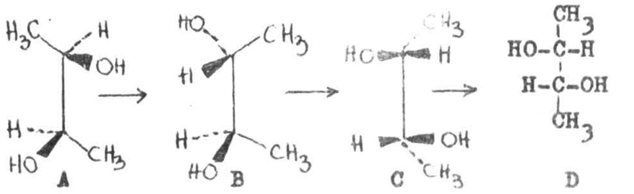
b) prin rotirea moleculei în jurul legăturii C_2 - C_3 se

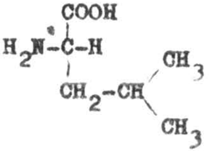
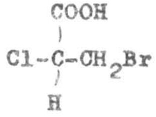
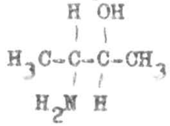
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

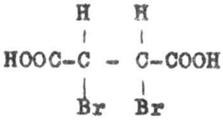
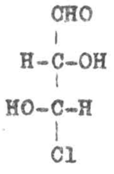
reprezintă o conformaţie eclipsată B în care atomii de carbon sunt dispuşi de-a lungul unei linii frânte convexe, în aşa fel ca atomii de carbon C_1 şi C_4 (final) să fie cât mai apropiaţi în spaţiu

c) se roteşte planul atomilor de carbon în jurul legăturii C_2-C_3 în aşa fel încât convexitatea catenei să fie îndreptată spre privitor C

d) se rabatează în plan toţi atomii de carbon din catenă prin lărgirea unghiurilor de valenţă dintre atomii de carbon până la 180°, astfel ca atomii de carbon să fie dispuşi coliniar în planul de proiecţie, cu substituenţii (aduşi şi ei în acelaşi plan) dispuşi la stânga şi la dreapta liniei ce reprezintă catena moleculei D:



(17) a)  b)  c) 

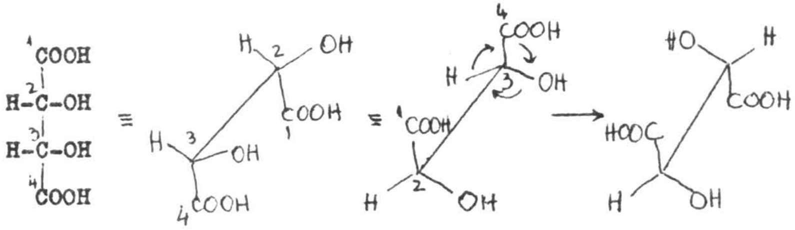
d)  e) 

(18) Pentru reprezentarea conformaţiilor sunt deosebit de utile formulele perspectivice axiale („capră") şi formulele Newman care sunt de fapt proiecţia formulelor

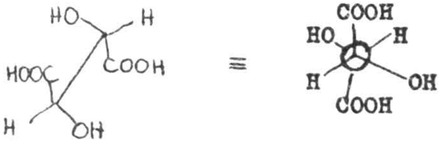
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

axiale privite pe direcţia axei de torsiune.

Trecerea de la formula Fischer la formula perspectivică:

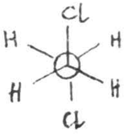


Pentru trecerea la formula Newman se priveşte molecula în direcţia axei de torsiune, care în proiecţie Newman devine un simplu punct. Substituenţii atomului privit (cel dinspre observator) vor fi orientaţi trigonal în jurul acestui punct. Atomul din spate este marcat cu un cerc pe periferia căruia la un unghi de 120^{o} se găsesc substituenţii acestui atom.

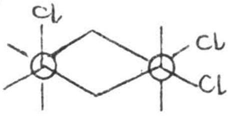


Spre deosebire de formulele de proiecţie Fischer care nu pot fi rotite decât în planul hârtiei, formulele Newman pot fi rotite şi în spaţiu.

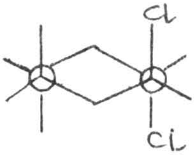
(19) a)



b)



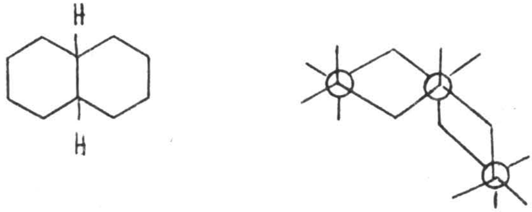
c)



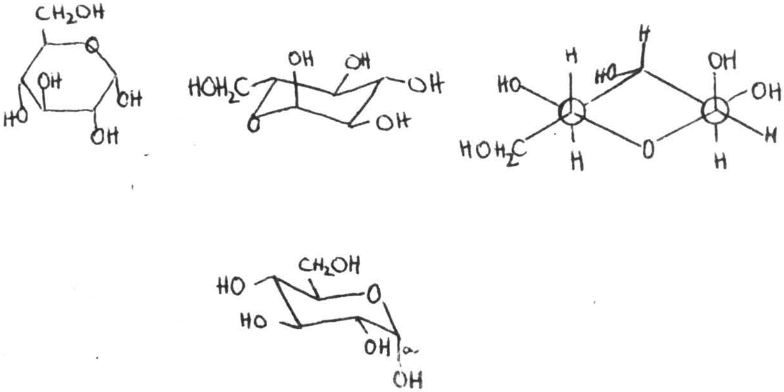
d)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

e)



(20)



(22) a) $-Br > -CH_2-CH_2OH > -CH_2-CH_3 > -H$

b) $-OH > -COOCH_3 > -COOH > -CH_2OH$

c) $-Br > -Cl > -CH_2Br > -CH_2Cl$

d) $-NH_2 > -CN > -CH_2-NH_2 > -H$

e) $(H_3C)_3C- > (H_3C)_2CH- > -CH_2=CH- > CH_3-CH_2-$

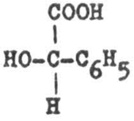
f) $-OCH_3 > -COOCH_3 > -COCH_3 > -CH_2OCH_3$

g) $-C(CH_3)=CH_2 > -CH=CH-CH_3 > -CH=CH_2$

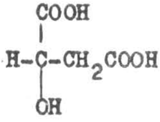
h) $-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_3 > -C(CH_3)_2-CH_2-CH_3 > -CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

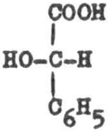
(23) a) R; b) R; c) C_1(S) C_2(S); d) S; e) R; f) P

(24) a) 

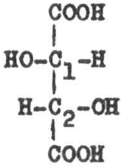
R;L

b) 

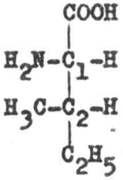
S;L

c) 

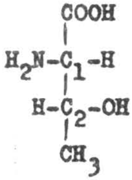
S;L

d) 

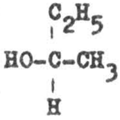
C_1(S)C_2(S);D

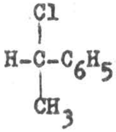
f) 

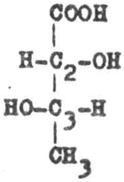
C_1(S)C_2(S);L

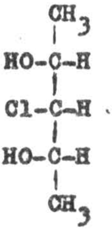
g) 

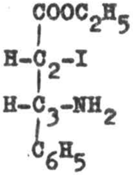
C_1(S)C_2(S);L

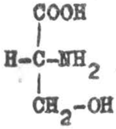
(25) a) 

b) 

c) 

d) 

f) 

g) 

(26) S: a-b;c,d -identici (configuraţie S)

a - e
b - e
c - e
d - e

} enantiomerie – configuraţie R

(27) a) acelaşi compus

b) izomeri geometrici

c) izomeri structurali (de poziţie)

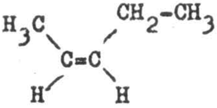
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(28) a) Z; E, Z

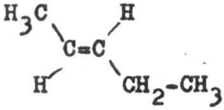
f) 5E, 8(E)

g) E; Z(exo); 2(E)4(E)6(Z)

(29) $H_3C-CH{=}CH-CH_2-CH_3$



cis (Z)



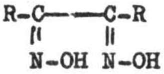
trans (E)

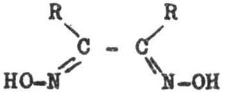
(30) b)

c)

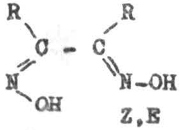
(31) a, b, c, f, g: da

d, e: nu

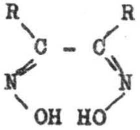
(32) a) 



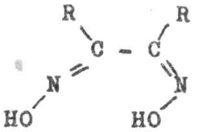
E E ;



Z,E



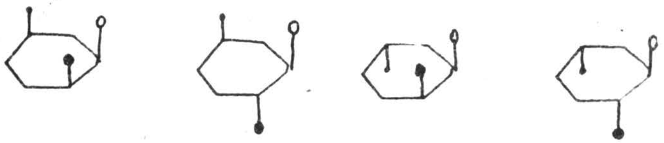
Z,Z

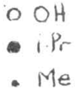


E,Z

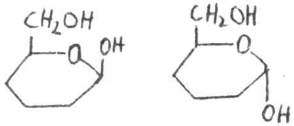
(33) a) trans; b) cis

(34) a)

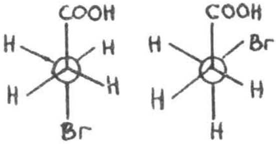


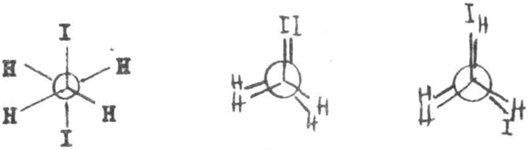


b)

c) 

(35) a)

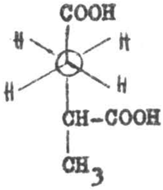
b) 

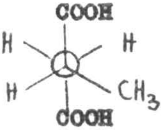
(36) 

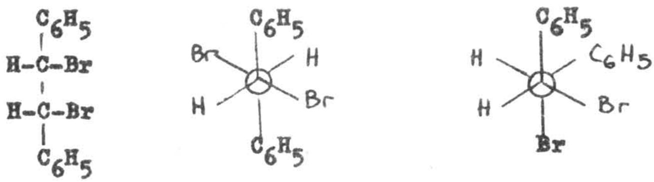
I

anti

Conformaţia eclipsată (I) are energia cea mai mare din cauza repulsiilor sferice ale celor doi atomi voluminoşi de iod care sunt foarte apropiaţi.

(37) a) 

b) 

(38) 

cea mai stabilă   cea mai puţin stabilă

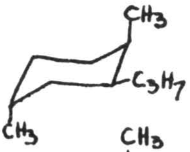
(40) In stare cristalină este favorizată conformaţia anti; pe măsură ce creşte temperatura, creşte şi ponderea conformaţiei gauche (sin).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

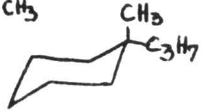
(41) a) trans (e,e); b) cis (a,e); c) cis (e,e)

(42) a)

b)

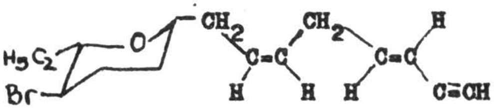


(43) a)



b)

d)



e)

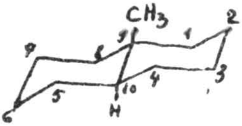
(44) 3β orientare ecuatorială a grupei OH

(45) a),b) substituenţi trans

c) joncţiune trans

e),f) joncţiune cis

(46) a)



Predominanţa izomerului trans faţă de cel cis este de numai 54:43. Această diferenţă foarte mică a derivatului trans 9-metil substituit faţă de decalina nesubstituită se explică prin apariţia la trans decalină a 4 noi interacţii gauche faţă de numai 2 la cis 9-metil-decalina. In acest mod diferenţa de 3 interacţiuni gauche între trans şi cis decalină se reduce doar la 1 în cazul trans 9-metil-decalina.

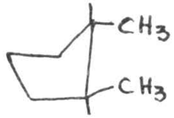
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(47) In cazul N-metil-piperidinei, echilibrul conformaţional

este mult deplasat spre conformerul ecuatorial (faţă de ciclohexan), datorită repulsiilor sin-axiale mai puternice generate de existenţa legăturilor carbon-azot mai scurte decât cele carbon-carbon.

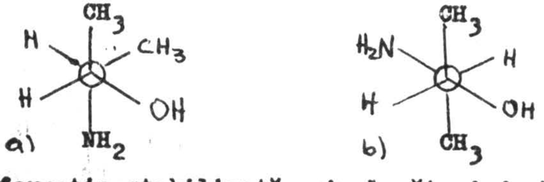
(48) c) trans 1,4-difenilciclohexan (substituenţii sunt orientaţi în poziţii diecuatoriale, astfel încât împiedicările sterice sunt minime)

e) 1,2-dimetilciclopentanul trans, deoarece acesta poate exista într-o conformaţie în care ambii substituenţi ocupă poziţii ecuatoriale



f) trans 1-metil-4-butilciclohexan (substituenţii ocupă poziţii diecuatoriale)

g)



Conformaţia stabilizată prin legături de hidrogen formate între grupările -OH, $-NH_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(49) a) diastereoizomeri

b) conformeri

c) izomeri de poziţie

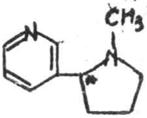
(50) a), e) chiralitate planară

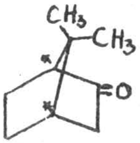
b), d), f), h) chiralitate axială

g) chiralitate elicoidală

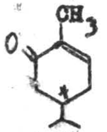
c) chiralitate centrală cu centru de chiralitate neocupat de nici un atom

i) chiralitate centrală

(51) a) 

b) 

e) $(CH_3)_2CH-CHBr-CH_3$

f) 

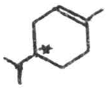
(52) a) $H_3C-\overset{*}{C}(Br)-CH_2-CH=CH-CH_3$

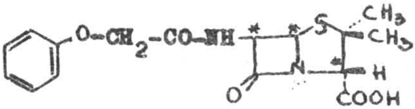
b) $H_3C-\overset{*}{C}H(CH_2-CH_3)-CO-CH_3$

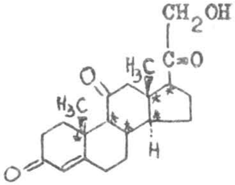
g)

(53) $CH_3-\overset{*}{C}H(Br)-COOH$

(54) e)

(55) a) 

e) 

d) 

(56) a) $H_3C-CH_2-CH_2-\overset{*}{C}H(Cl)-CH_3$ etc.

d) $H_3C-CH(CH_3)-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-CH_3$ etc

e) $H_3C-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)-CH_2-CH_3$ etc

(57) a) Compuşi care prezintă 1 element de chiralitate

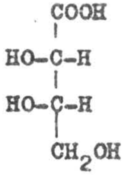
b) Diastereoizomeri geometrici cu dublă legătură

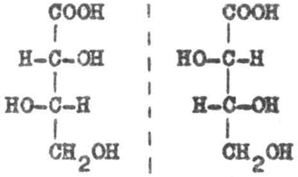
c) Compuşi polichirali

(58) a) 2^2 d) 2^2

b) 2 e) 2

c) 2^3 f) teoretic 2^3, în realitate 2^2 datorită C_3 pseudochiral

(59) a) 

b) 

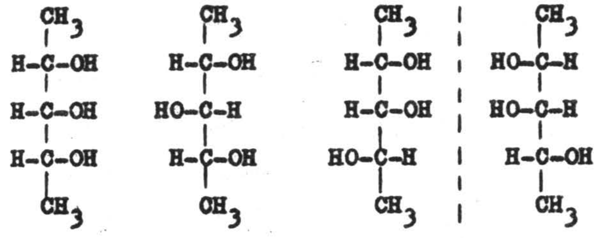
c) acid mezotartric

(60) b) A - C; A - D; B - C; B - D

c) C - D

d) da, A şi B

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



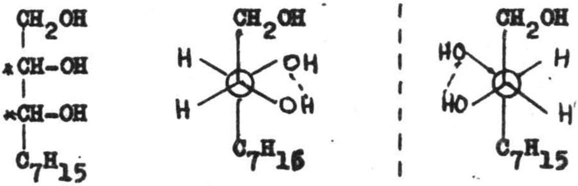
A B C D

(61) a) izomeri de poziţie

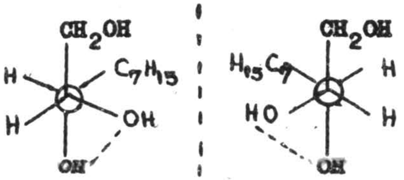
b), c) diastereoizomeri

d) enantiomeri

(63)



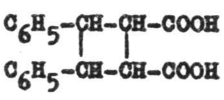
2^2 stereoizomeri enantiomeri treo (conformaţia cea mai stabilă)



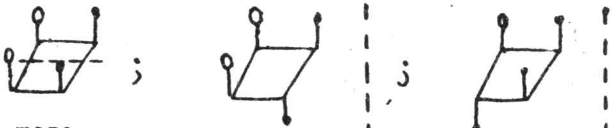
enantiomeri eritro (conformaţia cea mai stabilă)

(64) b), d)

(65) (A)

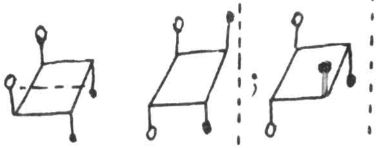


$2^4 = 16$ (teoretic)



mezo

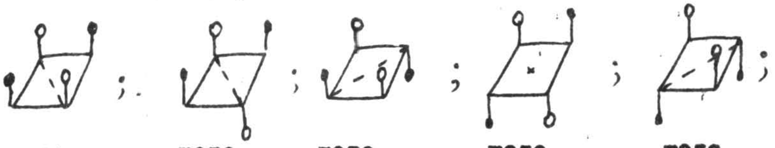
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



mezo

10 stereoizomeri (în realitate)
- 2 mezoforme
- 4 racemici (8)

(B) C_6H_5-CH-CH-COOH $\quad 2^4 = 16$ (teoretic)
HOOC-CH-CH-C_6H_5

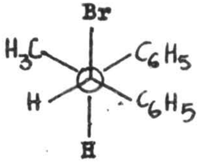


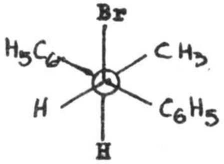
mezo ; mezo ; mezo ; mezo (centru sim) ; mezo

5 mezoforme (în realitate)

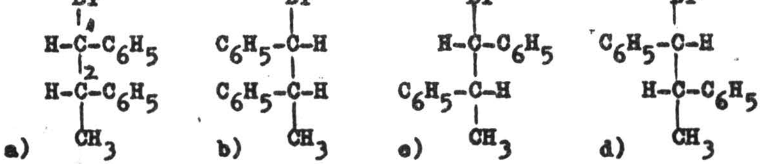
(66) a), c) enantiomeri
b) mezoformă
a-b; c-b ⟶ diastereoizomeri

(67) c), e), g), i)

(68) 



eritro



$C_1(S)C_2(R)$ $\quad C_1(R)C_2(S)$ $\quad C_1(S)C_2(S)$ $\quad C_1(R)C_2(R)$

eritro $\qquad$ treo

a-b; c-d: enantiomeri; a-c; a-d; b-c; b-d: diastereoizomeri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

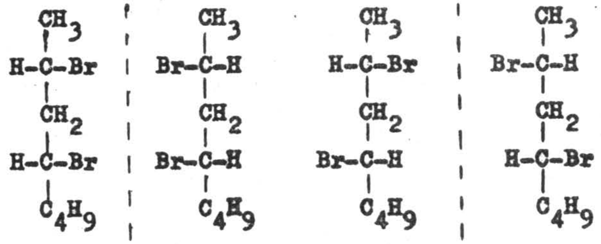
(69) a) $C_2(R)C_3(R)$ b-c enantiomeri

b) $C_2(S)C_3(R)$ a-b, a-c diastereoizomeri

c) $C_2(R)C_3(S)$

(70) a), b) enantiomeri

(71) b)



(2S, 4R) (2R, 4 S) (2S, 4S) (2R, 4R)

a b c d

enantiomeri diastereoizomeri ai compusului a

a-b: enantiomeri

a-c, a-d: diastereoizomeri

(73) a) enantiomeri configuraţionali separabili;

b), d), e) diastereoizomeri configuraţionali separabili

c) diastereoizomeri conforamţionali neseparabili

f) diastereoizomeri configuraţionali separabili

(74) a-b: enantiomeri

a-c: identici

a-d: diastereoizomeri

b-c: identici

b-d: diastereoizomeri

c-d: diastereoizomeri

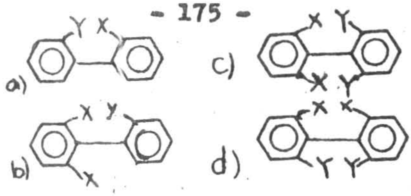
(75) a), c), d): 2 stereoizomeri optic activi

b): nu prezintă stereoizomeri

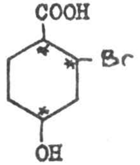
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(76) a), d) da

b), c) nu

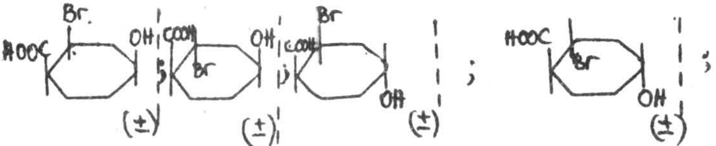


(77)



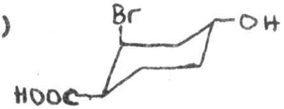
2^3 = 8 stereoizomeri optic activi

a) cele 4 perechi de enantiomeri au structurile:



b)

(78) a)



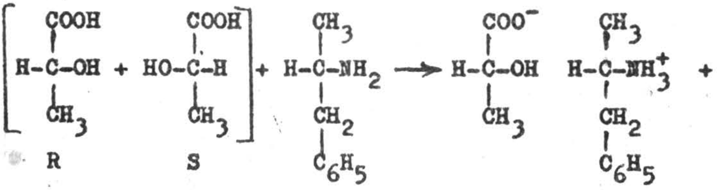
b) (HO, Br trans; Br, COOH cis; HO, COOH trans)

(79) a) prin rotire în jurul legăturii simple ce unește nucleele benzenice.

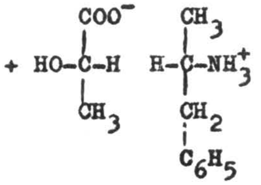
b) și d) compușii nu prezintă activitate optică (invertomeri)

c) și e) prin ruperea și refacerea legăturilor covalente

(80)

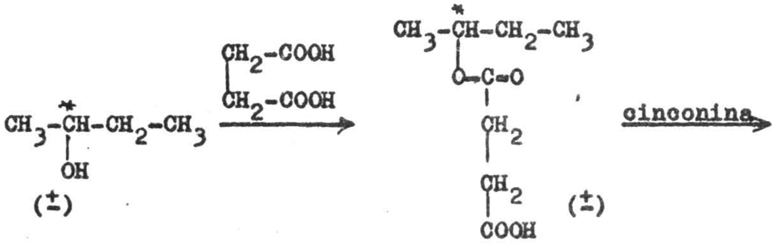


acid lactic S-amfetamină amestec de săruri diastereoizomere



amestec de săruri stereoizomere

(82) a) prin tratarea cu anhidridă ftalică cu obţinerea unui ester acid ($\pm$) care apoi se scindează cu o bază optic activă

b) 

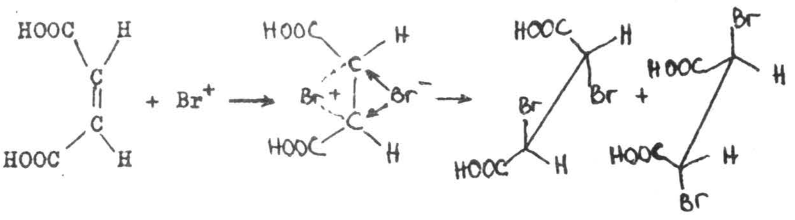
→ săruri diastereoizomere

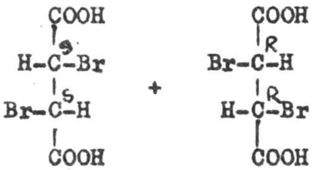
(83) a) acid ($\pm$)lactic + (+)2-butanol → acid (+)lactic.(+)2-butanol + acid(-)lactic.(+)2-butanol

b) acid($\pm$)lactic+($\pm$)2-butanol → acid(+)lactic.(+)2-butanol+
+ acid(+)lactic.(-)2-butanol+
+ acid(-)lactic.(+)2-butanol+
+ acid(-)lactic.(-)2-butanol

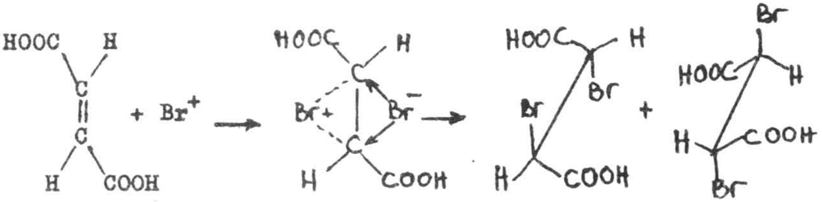
(84) a) adiţie electrofilă

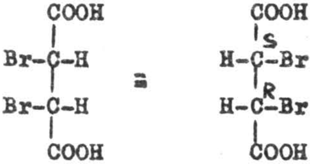
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) 



treo (±)

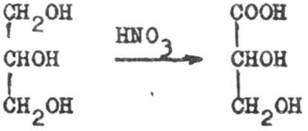




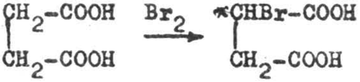
mezoformă

eritro

(85) a) $CH_3-CO-COOH \xrightarrow{Na(Hg)} (\pm)\ CH_3-\overset{*}{C}H(OH)-COOH$

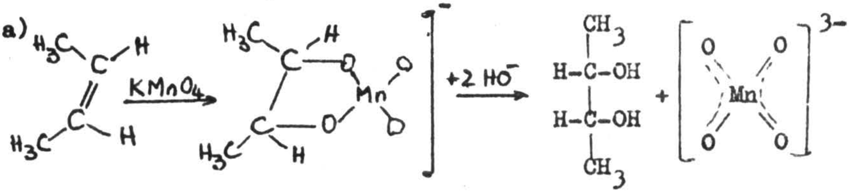
e) 

(±)

f) 

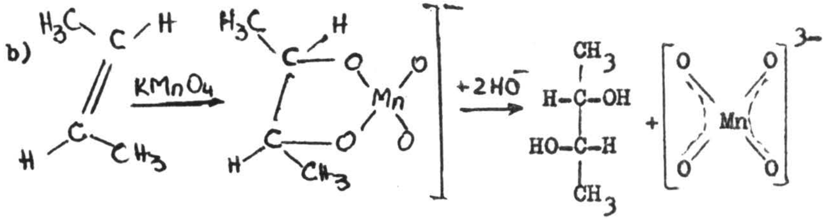
(±)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

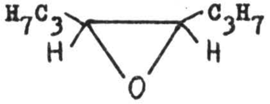
(86) a) 

mezoformă

eritro

b) 

treo

(87) a) 

mezoformă

b) nu

c) 2 C* cu substituenţi identici, deci vor putea exista 3 stereoizomeri: 1 mezoformă şi 2 stereoizomeri optic activ (amestec racemic)

(88)

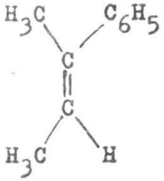
(89) a) cianura de (S)-2-octil

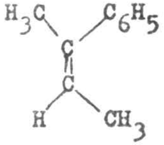
b) acetat de (R)-2-hexil

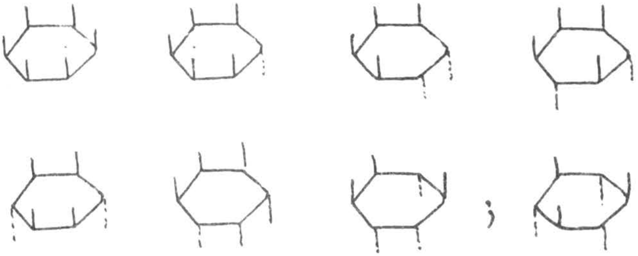
(90) Racemizarea (R)-2-bromhexanului se poate explica prin formarea intermediară a unui carbocation plan.

(92) a) şi b) (Z)-difeniletenă

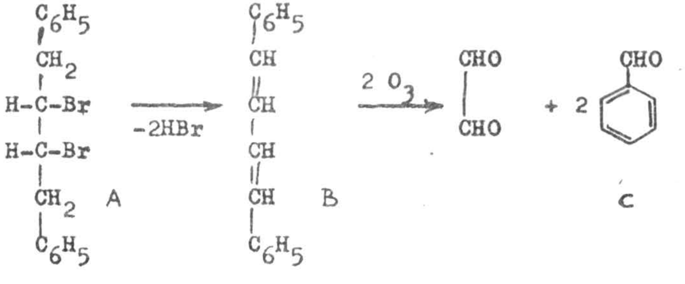
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

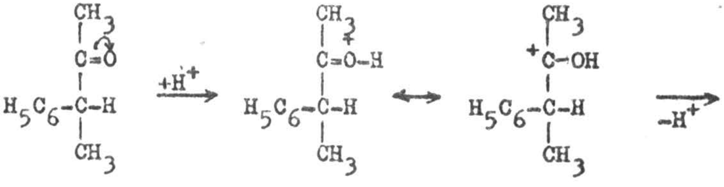
c) (E)-2-fenilbutenă: 

d) (Z)-2-fenilbutena 

(93) 

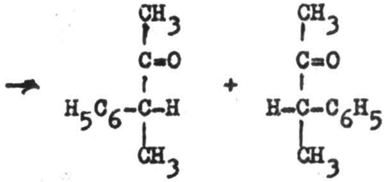
acest ultim stereoizomer nu se dehidroclorurează, practic deoarece nu posedă atomii de Cl şi H în poziţie trans (a,a).

(94) 

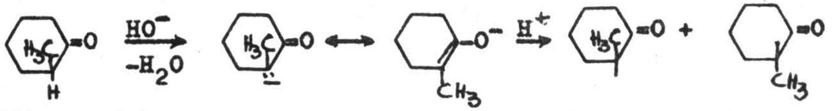
(95) 

cation plan

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

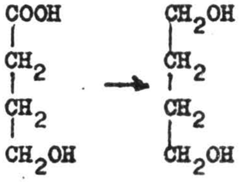


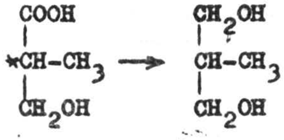
racemic

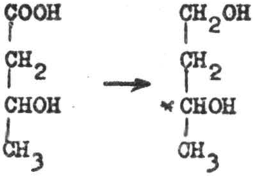
(96) 

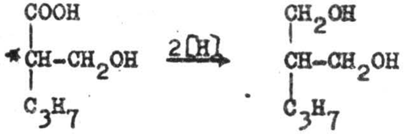
(R)-2-metil ciclohexanona — anion enolat plan — racemic

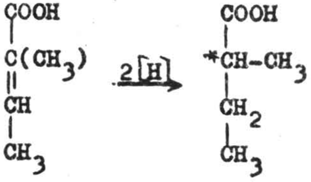
(97) 3,4-dimetil-(E)-3-hexena

(98) a) 

b) 

c) 

(99) 

(100) a) 

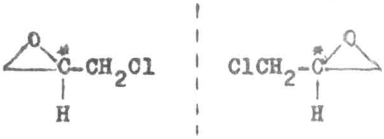
A — B

b)

A — B

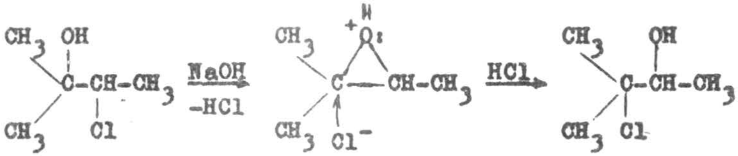
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

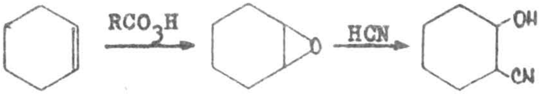
RASPUNSURI - FUNCTIUNI MIXTE

(1) 

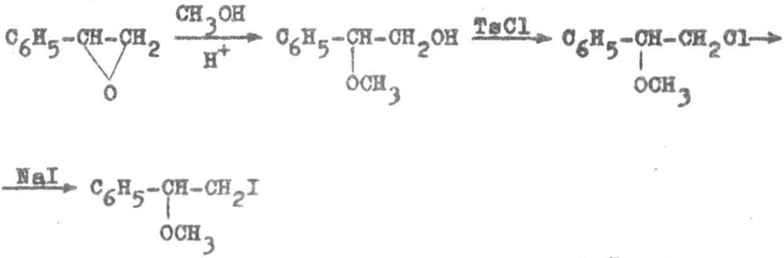
R S

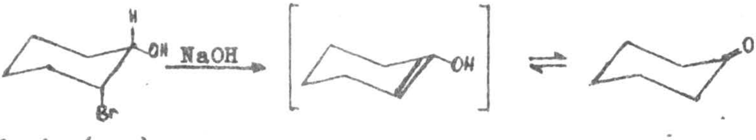
$O > CH_2Cl > CH_2O > H$

(2) a) 

b) 

c) $CH_3-CH_2-CH_2-I \xrightarrow[-HI]{NaOH} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HOCl} CH_3-CH(OH)-CH_2-Cl$

d) 

(3) 

1,2-cis (a e)

1,2-trans (a,a)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

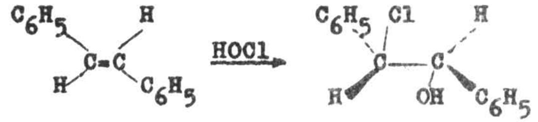
1,3-cis (a,a)

1,3-trans (a,e)

b) Eliminare E_2: la derivații ciclohexanolului ambele grupări fugace trebuie să se găsească sau să se așeze în pozițiile axiale pentru o eliminare ușoară (orientare trans-diaxială).

Izomerul cis-1,2 are H și Br în trans și formează un enol prin eliminarea hidrogenului de partea C-OH; enolul formează apoi ciclohexanonă. Izomerul trans-1,2 formează un epoxid; ambii izomeri 1,3 dau prin eliminare un alcool alilic.

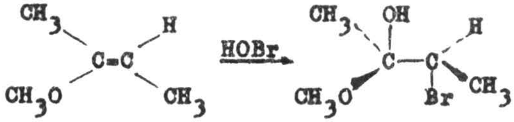
(4) a)



E   eritro (±)

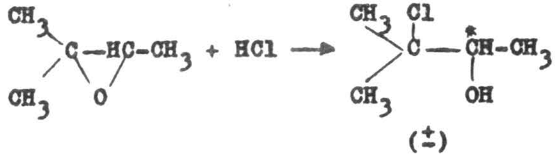
b)

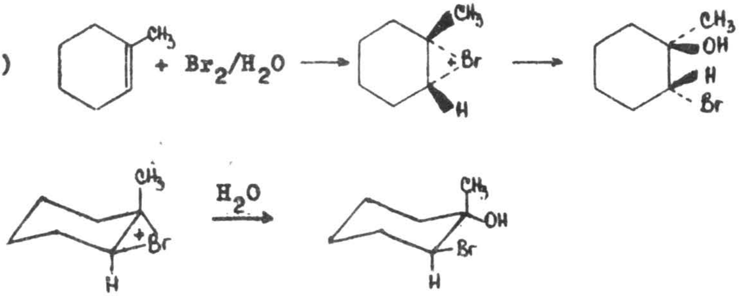
E   treo (±)



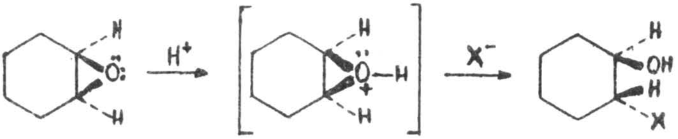
Z   eritro (±)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

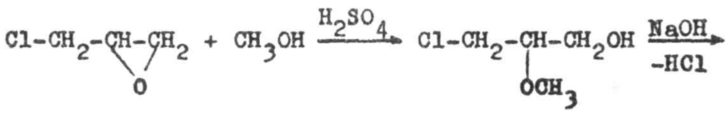
c) 

d) 

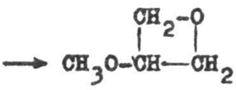
trans-1-brom-2-hidroxi-2-metilciclo-hexan

e) 

Desfacerea ciclului epoxidic are loc printr-un atac SN_2 al nucleofilului la epoxidul protonat. Se obţine halohidrina trans (vezi 4 **d**).

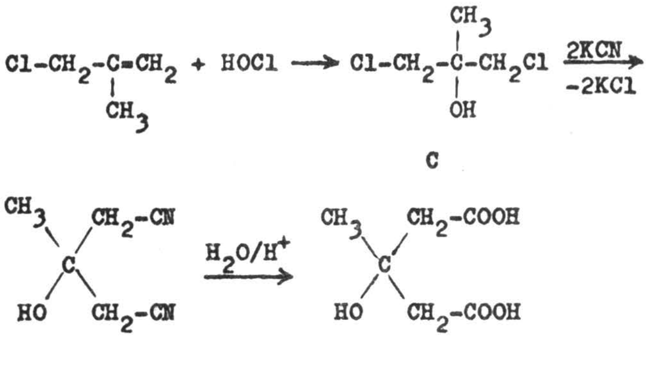
(5) a) 

A



B

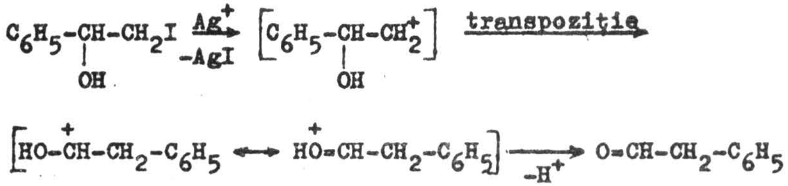
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

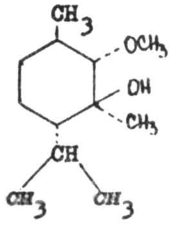
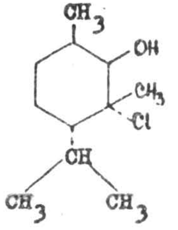
b) 

C

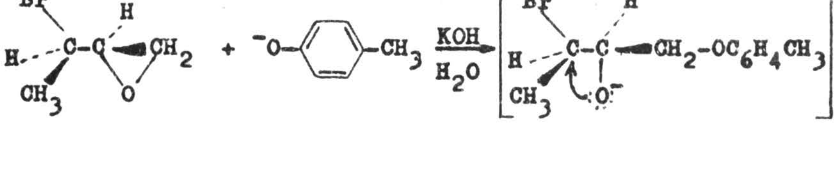
D E

(6) Sub influenţa azotatului de argint are loc o eliminare de acid iodhidric însoţită de transpoziţie

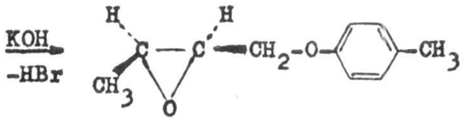


(7) a)  b) 

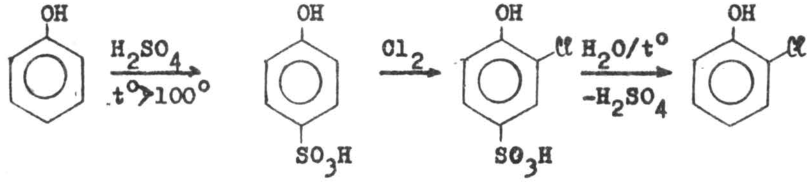
(9) In prima etapă are loc deschiderea inelului epoxidic în soluţie bazică prin atacul SN_2 al ionului fenoxid la carbonul mai puţin substituit (mai accesibil din punct de vedere steric).

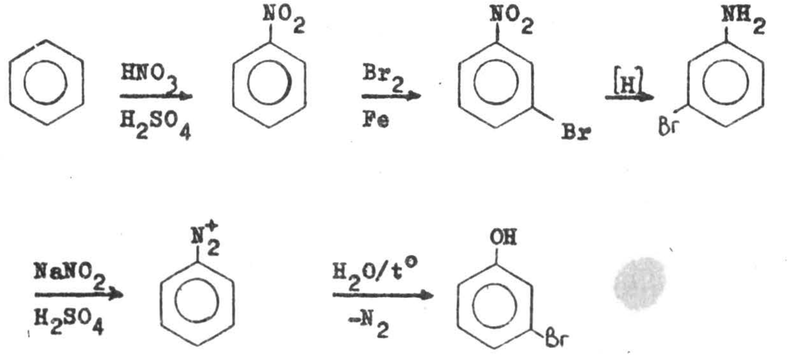


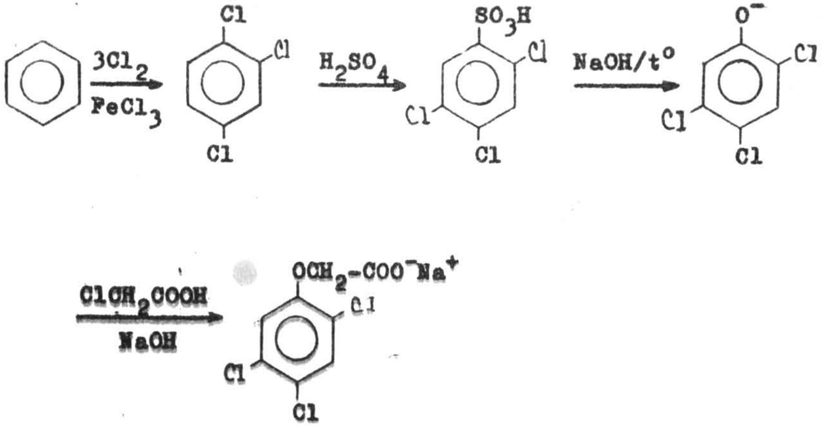
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



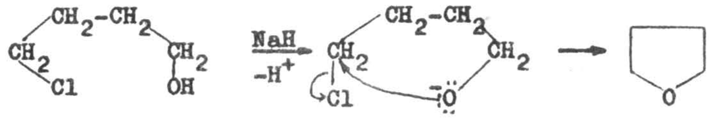
In a doua etapă are loc eliminare intramoleculară de hidracid cu formarea produsului final.

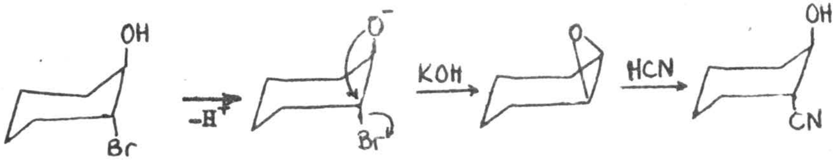
(10) a)


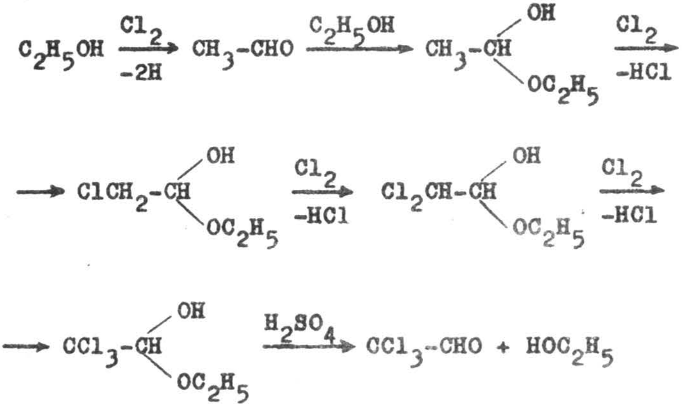
b)


(11)


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

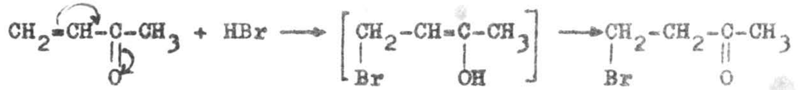
(12) 

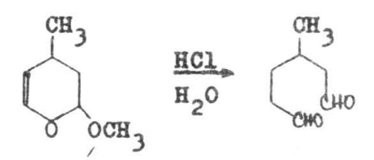
(14) 

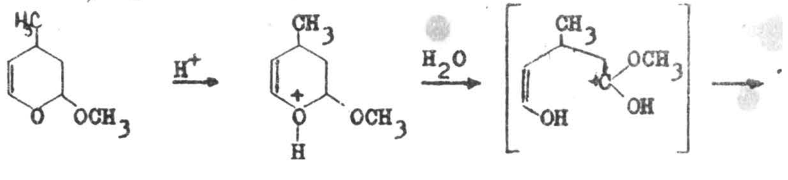
(15) b) 

c) În mediu bazic cloralul se transformă în cloroform

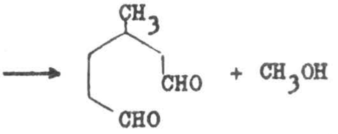
$$CCl_3-CHO \xrightarrow{HO^-} CHCl_3 + HCOO^-$$

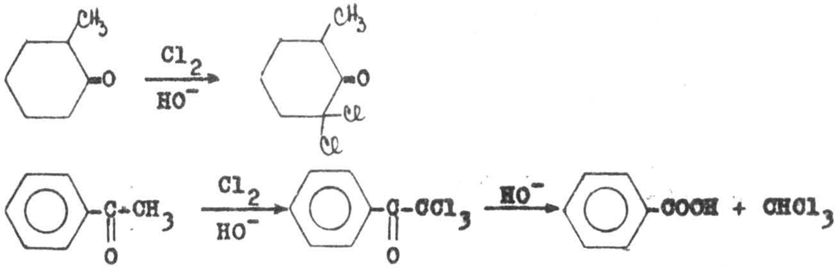
(17) a) 

d) 

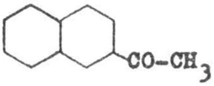


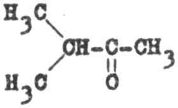
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

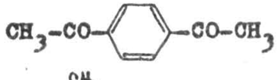


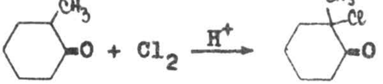
(18) 

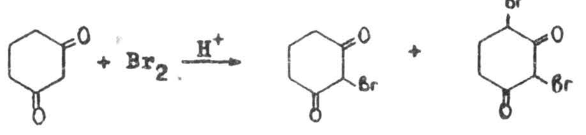
(19) a), c)

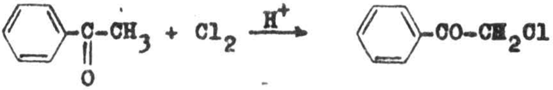
(20) a) 

b) 

c) 

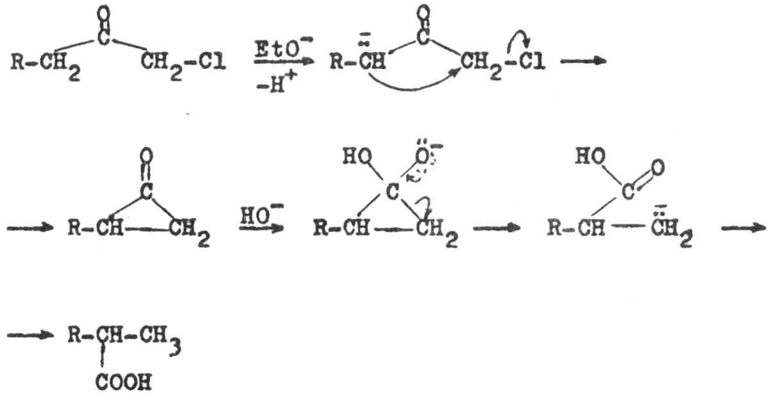
(21) a) 

b) 

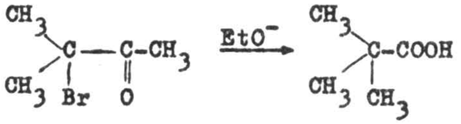
c) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

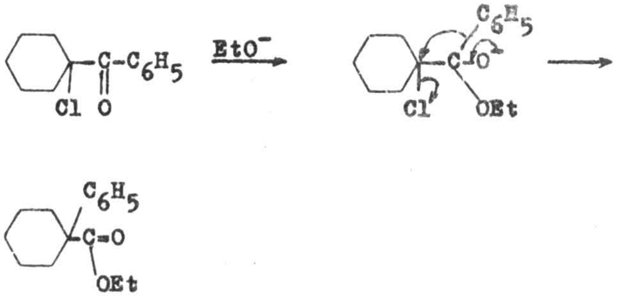
(22) a)



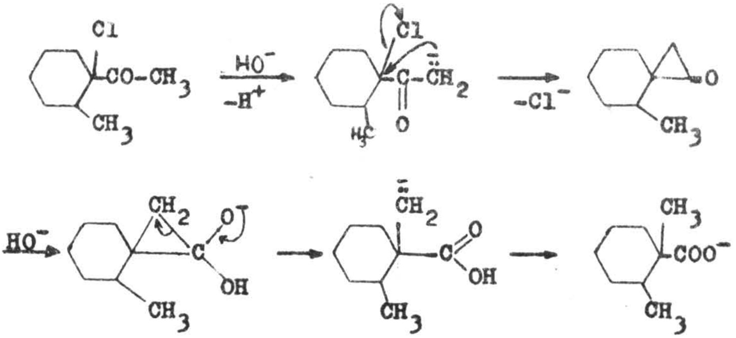
b)



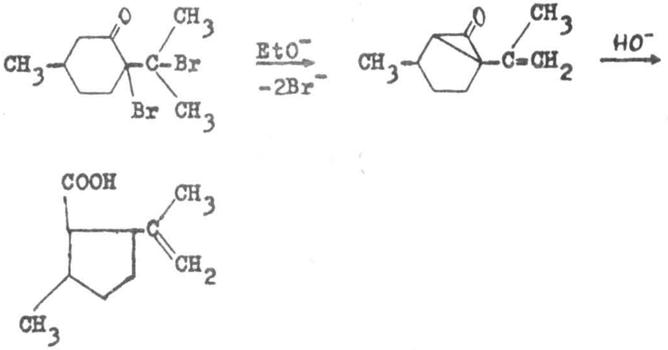
(23) a)

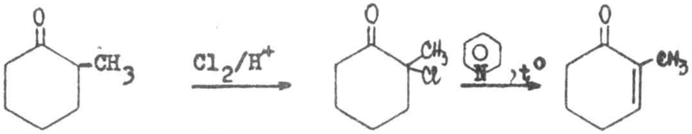


b)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

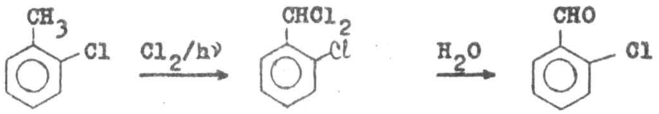
c) 

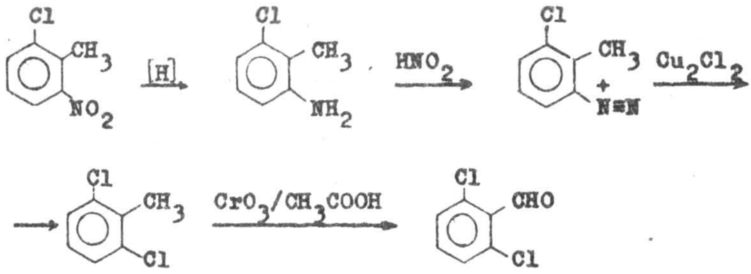
(24) b) 

c) Transpoziţie Favorski şi eliminare de HBr.

(25) b)

c) Halogenare în mediu bazic şi reacţie haloformă.

d) 

e) 

(28) b) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O/H^+} CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3{-}CHO \xrightarrow[-H_2O]{HO^-}$

$\longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO \xrightarrow{HBr} CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{[O]} CH_3{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_2{-}COOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

e) $CH_2{=}C{=}O + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2\text{-}COCl \xrightarrow{H_2O} ClCH_2\text{-}COOH$

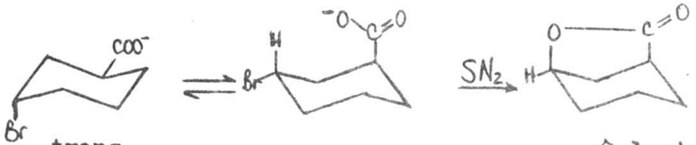
f) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3\text{-}CH_2Br \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ NaCN} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{P,\ Br_2}$

$\longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}COBr$

(29) a)

cis

Nu se produce reacţia de substituţie în nici una dintre conformaţii (atacul din partea opusă este imposibil); are loc eliminarea de hidracid cu formarea acidului ciclohexenil carboxilic.

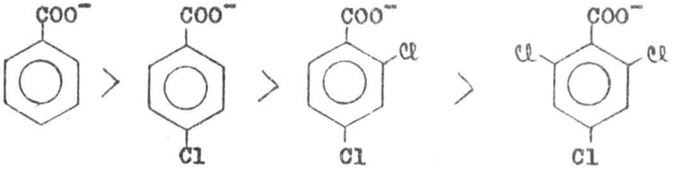
b) 

trans γ-lactonă

(30) a) $Cl_3C\text{-}COOH > ClCH_2\text{-}COOH > CH_3\text{-}COOH$

b) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH > CH_3\text{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}COOH > \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$

c) $FCH_2\text{-}COOH > ClCH_2\text{-}COOH > BrCH_2\text{-}COOH > ICH_2\text{-}COOH$

(31) 

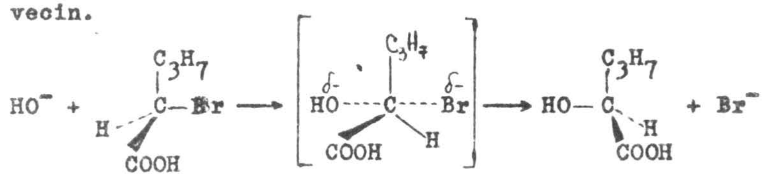
(32) a) $CH_3\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$ b) $CH_3\text{-}\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$ c) $CH_3\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) $CH_3-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-COOH$ f) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$

e) $CH_3-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-COOH$ g) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COCl$

Gruparea carboxil, prin efectul său atrăgător de electroni, mărește caracterul nucleofug al halogenului vecin.

(33) 

(34)

$$H-C{\equiv}C-H \xrightarrow[(Hg^{2+},H^{+})]{H_2O} \underset{A}{CH_3-CHO} \xrightarrow{O_2} \underset{B}{CH_3-COOH} \xrightarrow[-2HCl]{2Cl_2,h\nu}$$

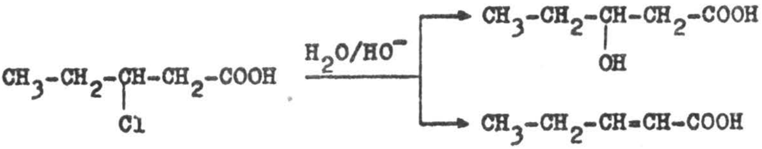
$$\longrightarrow \underset{C}{Cl_2CH-COOH} \xrightarrow[H^{+}]{C_2H_5OH} \underset{D}{Cl_2CH-COOCH_2-CH_3}$$

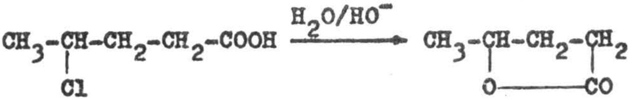
Semnalul triplet de la δ = 1,35 corespunde grupării metil din restul esteric; cei trei protoni ai grupării metil sunt cuplați cu protonii grupării metilen vecine (cuplaj triplet-cuartet). Cuartetul corespunzător grupării metilenice apare la δ = 4,33, fiind dezecranat de oxigenul din gruparea -O-CO-. Singletul de la δ = 5,93 este puternic dezecranat atât de cei doi atomi de halogen vecini cât și de gruparea esterică.

(35)

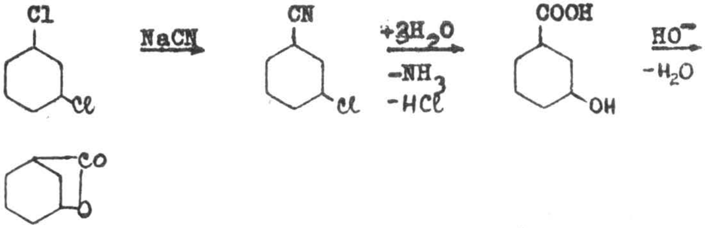
$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{H_2O/HO^{-}} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



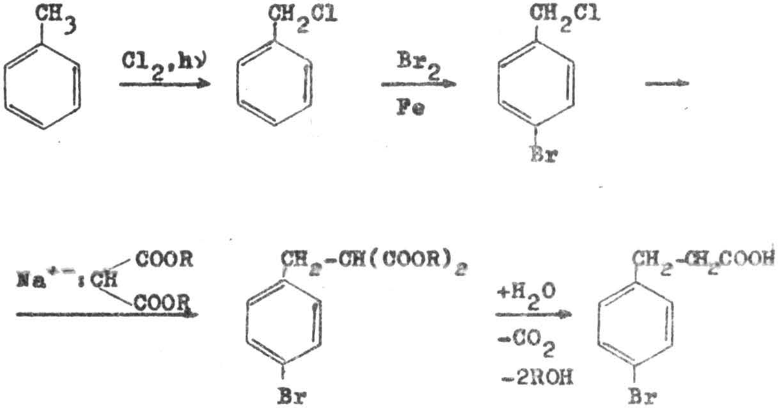


(36)

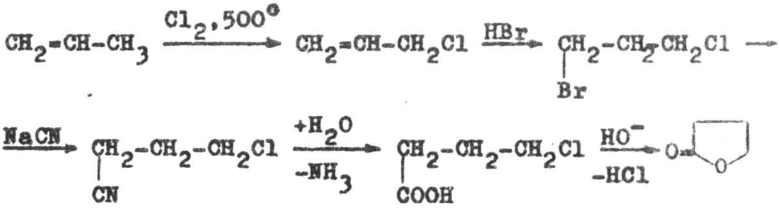


Vezi răspunsul la problema (29) b).

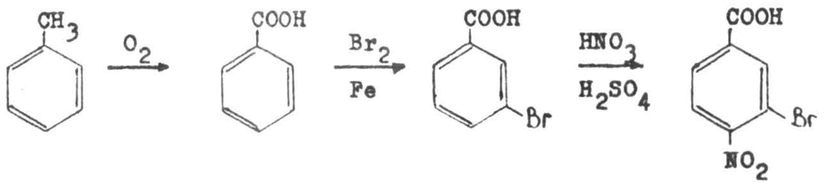
(37) a)

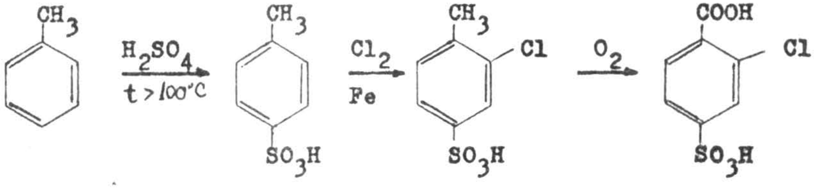


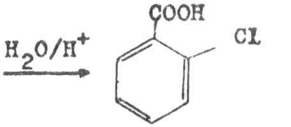
c)

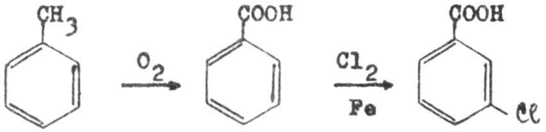


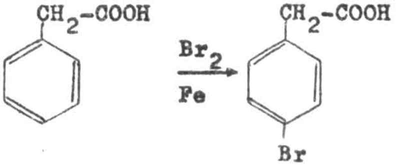
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

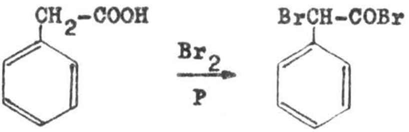
d) 

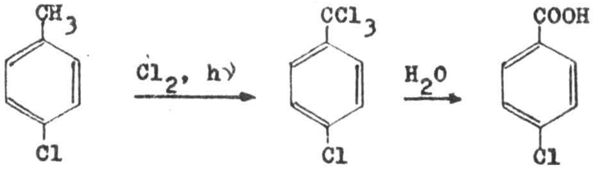
e) 





f) 

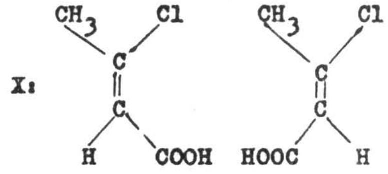


38) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

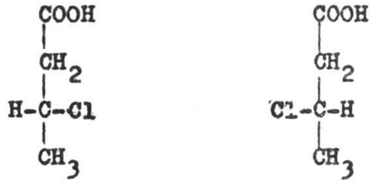
(39) a)

X:



izomer Z izomer E

Y:



c) Z: $CH_3-CH=CH-COOH$

(40) a) $CH_2=CH-O-CH=CH_2 \xrightarrow{H_2O_2/OsO_4} HO-CH_2-\underset{OH}{CH}-O-\underset{OH}{CH}-CH_2-OH \xrightarrow{+H^+}$

$\longrightarrow 2\ HO-CH_2-CHO$

b) $CH_3-CO-CHO \xrightarrow{C_2H_5OH,\ H^+} CH_3-CO-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{[H]}$

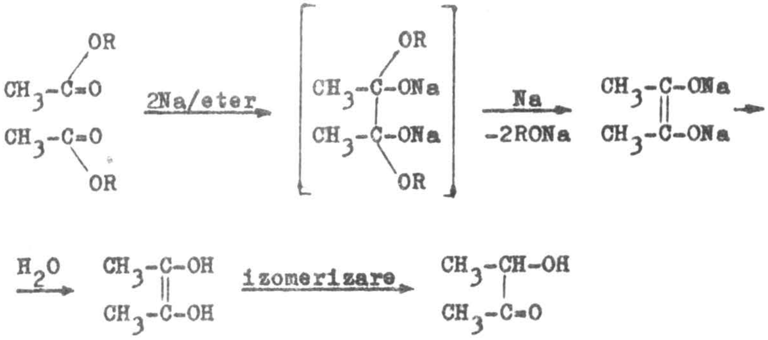
$\longrightarrow CH_3-\underset{OH}{CH}-CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3-\underset{OH}{CH}-CHO$

c) $CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow{Cl_2/H^+} CH_3-CO-CH_2Cl \xrightarrow{HCOO^-K^+}$

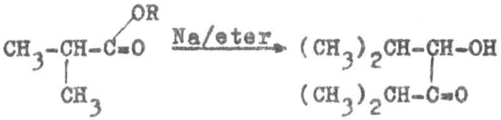
$\longrightarrow CH_3-CO-CH_2-O-CH=O \xrightarrow{CH_3OH,\ H^+} CH_3-CO-CH_2-OH +$

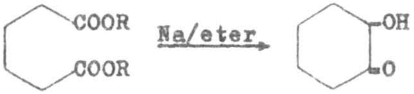
$+ HCOOCH_3$

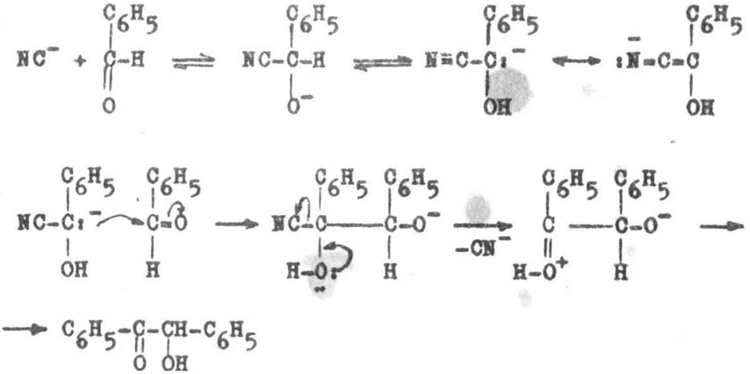
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(41) a) 

In reacţie sunt necesari câte doi electroni pentru fiecare moleculă de ester care reacţionează şi se elimină două molecule de etoxid de sodiu.

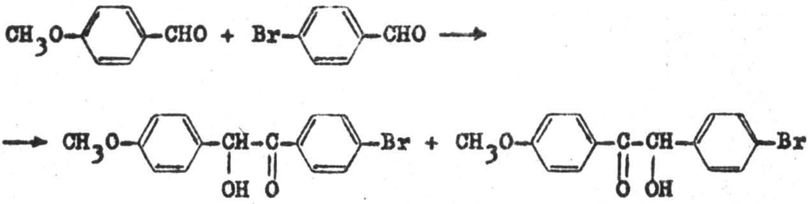
b) 



(42) a) 

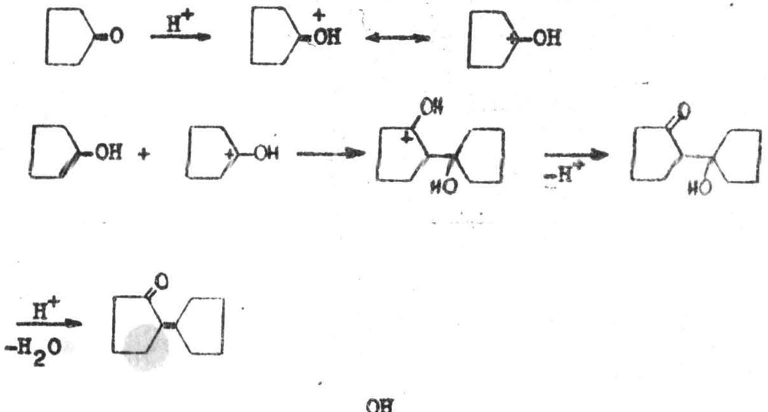
b) Ionul cian are triplu rol:

- reactant nucleofil
- datorită efectului atrăgător de electroni permite pierderea H aldehidic (izomerizare)
- grupare fugace puternică

c) 

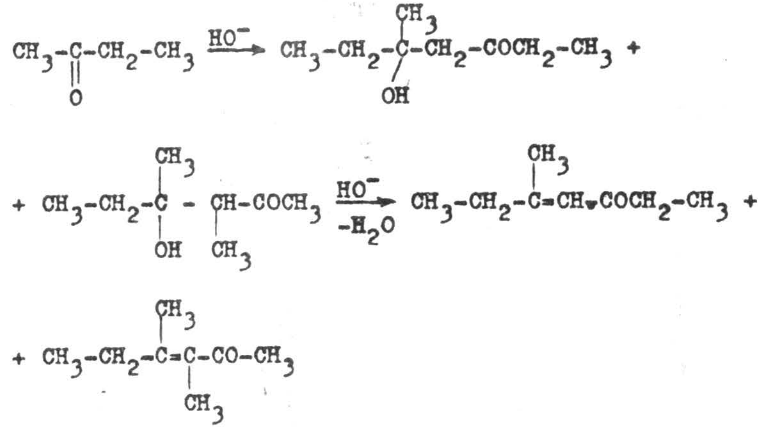
(43) a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH=O + HO^- \rightleftharpoons CH_3-CH_2-\overset{..}{C}H-CH=O$

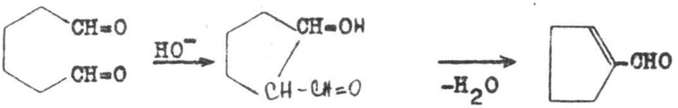
$CH_3-CH_2-CH_2-CH=O + \overset{..}{C}H(CH_2-CH_3)-CH=O \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH(O^-)-CH(CH_2-CH_3)-CH=O$

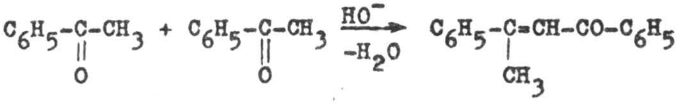
b) 

c)

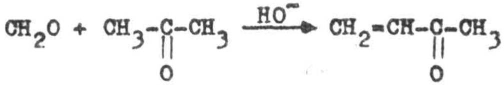
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

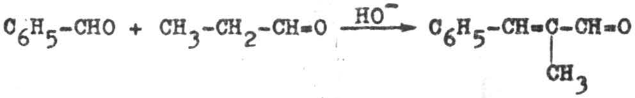
d) 

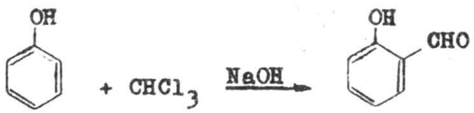
e) 

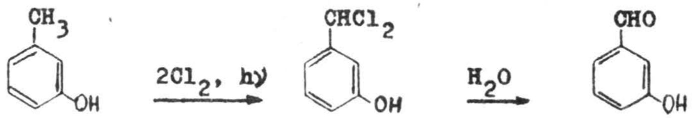
(44) a) 

b) $CH_3-CH=O \xrightarrow[-H_2O]{HO^-} CH_3-CH=CH-CHO \xrightarrow{[H]} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$

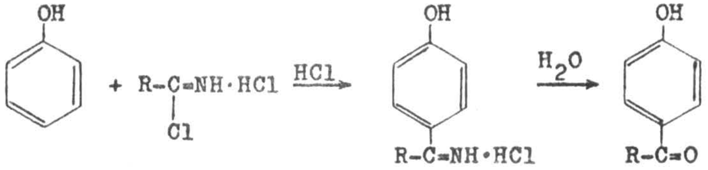
c) 

d) 

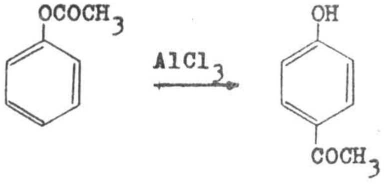
(45) a) 

b) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



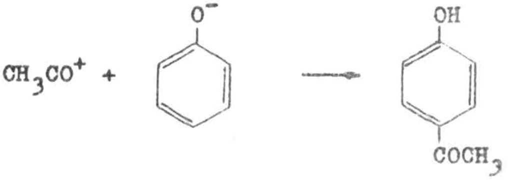
c)



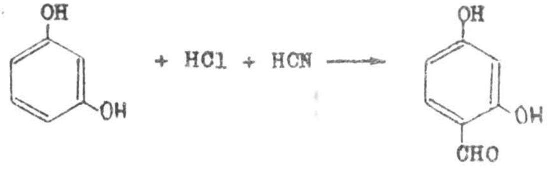
Transpoziţie Fries

$$Ar-\ddot{O}-COCH_3 + AlCl_3 \longrightarrow Ar-\overset{+}{O}(^{-}AlCl_3)-COCH_3 \rightleftharpoons Ar-O-\bar{A}lCl_3 + CH_3CO^+$$

$$Ar-O-\bar{A}lCl_3 + Ar-O-COCH_3 \longrightarrow Ar-O^- + Ar-\overset{+}{O}(^{-}AlCl_3)-COCH_3$$

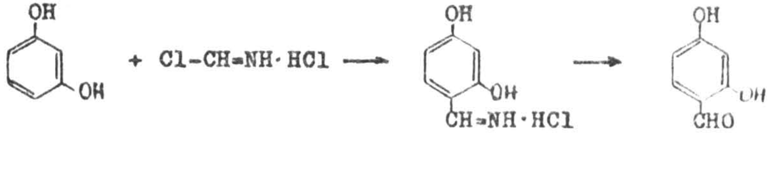


d)

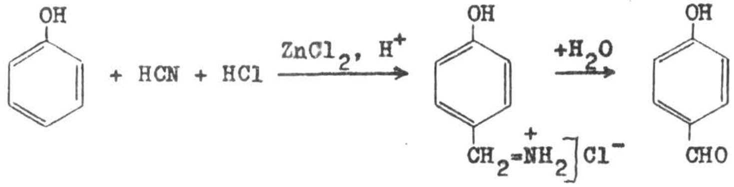


Reacţie Gattermann

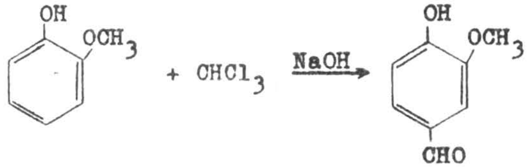
$$H-C=N + 2\ HCl \longrightarrow Cl-CH=NH\cdot HCl$$



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) 

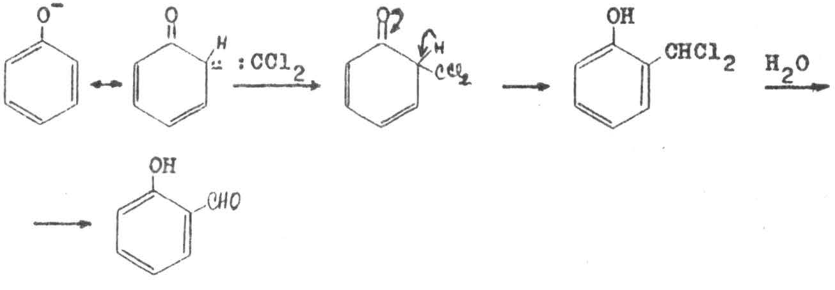
Sinteza Gattermann

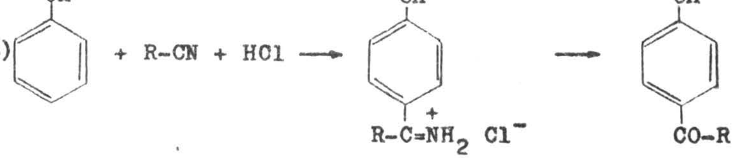
(46) a) 

guajacol vanilina

Sinteza Reimer - Tiemann

$$CHCl_3 \xrightarrow[-H^+]{NaOH} :^{-}CCl_3 \xrightarrow[-Cl^-]{} :CCl_2$$

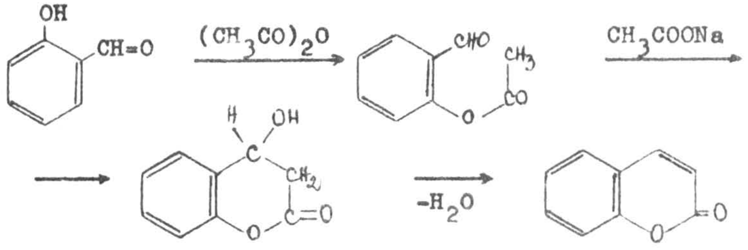


b) 

Sinteza Houben-Hoesch

$$R{-}C{\equiv}N + 2\ HCl \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{=}NH \cdot HCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

e) 

A B

Condensarea aldehidei salicilice cu anhidridă acetică nu conduce la acidul o-hidroxicinamic (izomerul trans nu se poate cicliza). Acetilderivatul aldehidei salicilice se condensează crotonic intramolecular.

(47) a) $CH_3-CH_2-CHO + HCN \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CN \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$

c) $CH_3-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-N_2]{HNO_2} CH_3-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$

(48) a) $CH_3-CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3-COOH \xrightarrow{Br_2/P} \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}-COOH \xrightarrow{H_2O} \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-COOH$

$CH_3-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} CH_2=CH_2 \xrightarrow{O_3} CH_2O \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ HCN} \underset{OH}{\underset{|}{CH_2}}-COOH$

b) $CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-COOH \xrightarrow{H_2} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$

c) $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{PCl_5} CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow[2.\ H_2O\ ,\ 3.\ -CO_2]{1.\ \overset{+}{Na}\ \overset{-}{C}H(COOC_2H_5)_2}$

$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{Br_2/P} CH_3-CH_2-\overset{Br}{\overset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{H_2O}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-COOH$$

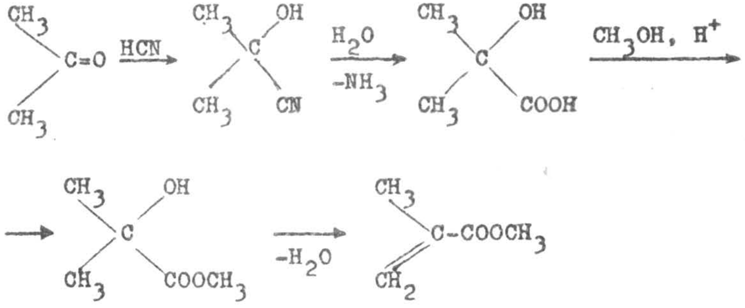
d) $$CH_3-CHO \xrightarrow[-H_2O]{HO^-} CH_3-CH=CH-CHO \xrightarrow{\text{oxidare blândă}}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH=CH-COOH \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_2-COOH$$

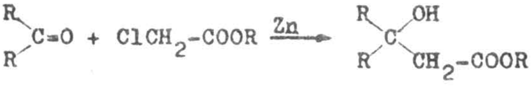
e) $$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} \underset{Cl}{CH_2}-\underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ 2KCN} \underset{COOH}{CH_2}-CH_2-COOH \xrightarrow{Br_2/P}$$

$$\longrightarrow HOOC-CH_2-\underset{Br}{CH}-COOH \xrightarrow[-HBr]{NaOH} HOOC-CH=CH-COOH \xrightarrow{RCO_3H}$$

$$\longrightarrow HOOC-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-COOH$$

f) 

(49) **Reacţia Reformatzky constă în condensarea esterilor acizilor halogenaţi cu aldehide şi cetone în prezenţă de zinc amalgamat sau de magneziu:**



a) $$CH_3-CH_2-CH{=}O + ClCOOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$$

b) $$CH_3-CH_2-CH{=}O + ClCH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5$$

c) $$CH_3-CH_2-CH{=}O + Cl\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOC_2H_5$$

(50) a) $$C_6H_5-CHO + HCN \longrightarrow \underset{\displaystyle A}{C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CN} \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

b) $$C_6H_5-CO-CH_3 + HCN \longrightarrow \underset{\displaystyle B}{C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-CN} \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} \underset{\text{acid atrolactic}}{C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-COOH}$$

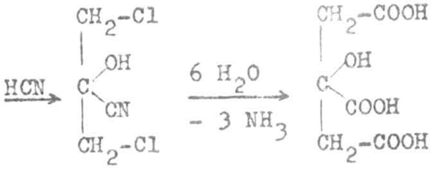
c) $$C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}-COOH \xrightarrow[-H_2O]{t^o} C_6H_5-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} C_6H_5-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\text{acid tropic}}{C_6H_5-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH}$$

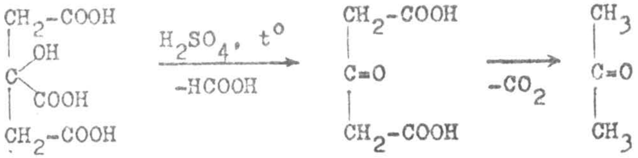
Acizii mandelic, atrolactic şi tropic conţin în moleculă un atom de carbon asimetric. Pot exista prin urmare: un izomer dextrogir, un izomer levogir şi o formă racemică.

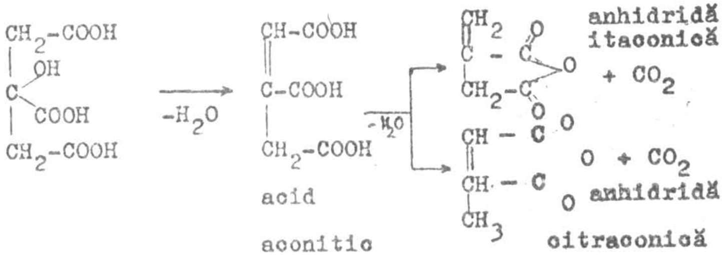
(51) a) $$\begin{matrix}CH_3\\ \quad\end{matrix}\!\!\!>C{=}O\;\;(CH_3) + Cl_2 \xrightarrow{H^+} \underset{\displaystyle A}{(ClCH_2)_2C{=}O} \xrightarrow{2KCN} \underset{\displaystyle B}{(CN-CH_2)_2C{=}O} \longrightarrow$$

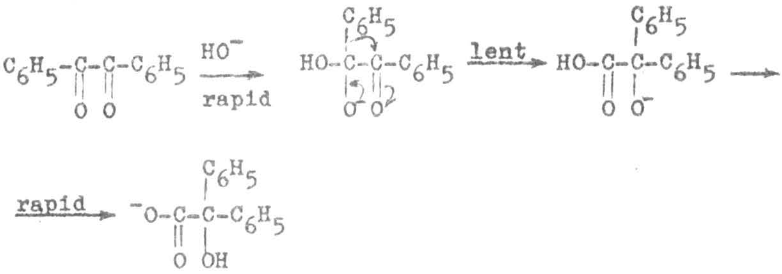
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



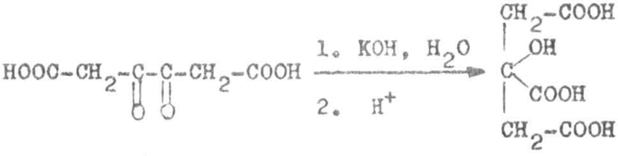
C D

b) 

c) 

(52) a) 

acid benzilic

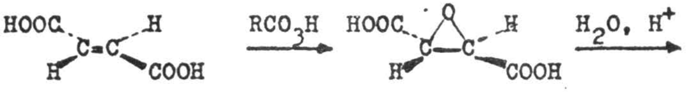
b) 

acid cetopinic acid citric

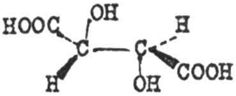
(53) Peracizii organici reacţionează cu compuşii nesaturaţi transferându-le un atom de oxigen şi dau epoxizi. Transferul oxigenului de la peracid la alchene poate fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

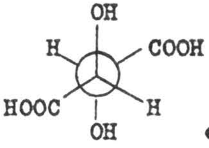
formulat ca un atac nucleofil al alchenei asupra oxigenului peracidului. Epoxizii reacţionează cu apa în cataliză acidă cu deschiderea inelului epoxidic şi dau trans-dioli.

a) 

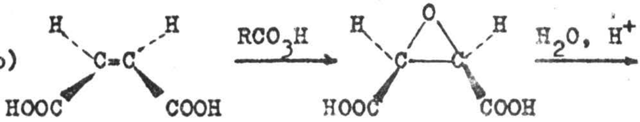
acid fumaric
(E)



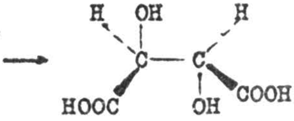
acid tartric (mezo)



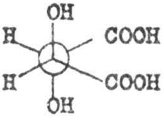
eritro (mezo)

b) 

acid maleic (Z)



acid tartric (±)



treo (±)

(54) acid acetic < acid glicolic < acid cloracetic

(55) a) $CH_3-CH_2-CH(Br)-COOH$ b) $CH_3-CH_2-CH(Cl)-COCl$

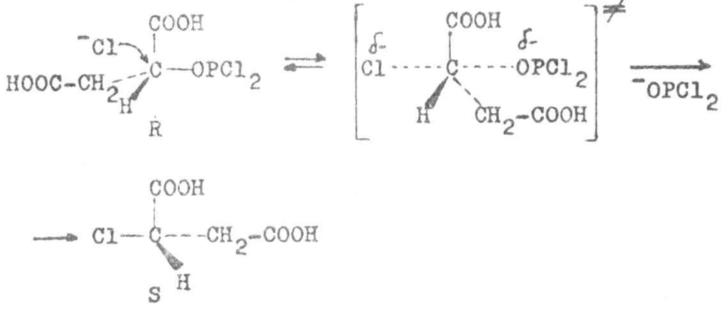
c) $CH_3-CH_2-CH(OCOCH_3)-COOH$ d) $CH_3-CH_2-CH(OH)-COOC_2H_5$

e) $CH_3-CH_2-CH{=}O + HCOOH$

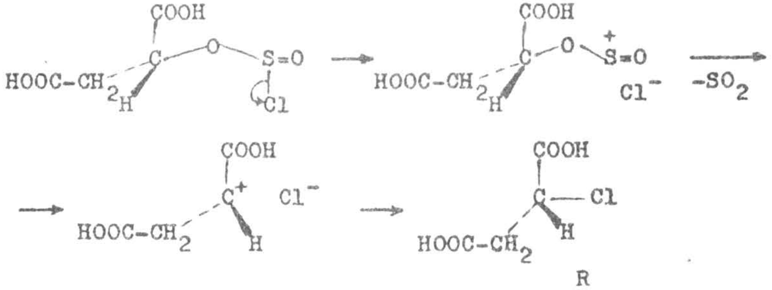
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(56) Reacţia alcoolilor cu triclorură de fosfor are ca intermediar un ester -diclorură al acidului fosforos (izolabil la $0^{o}C$). Gruparea $-OPX_2$ este dezlocuită de ionul clorură (mecanism SN_2, cu inversia configuraţiei).

$$R\text{-}OH + PCl_3 \longrightarrow ROPCl_2 + Cl^- + H^+$$

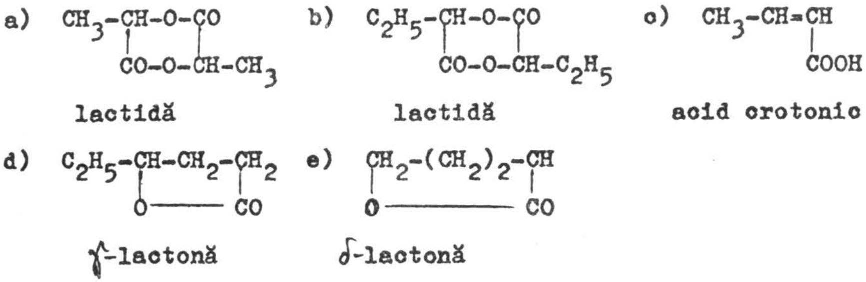


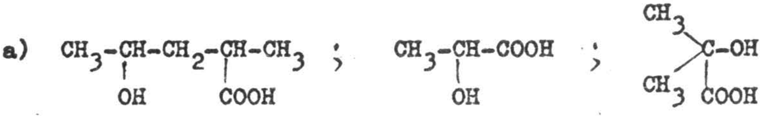
Prin tratarea alcoolilor cu clorură de tionil, în mediu eteric are loc înlocuirea grupei hidroxil cu clor. Intermediarul reacţiei este un ester-clorură al acidului sulfuros, care într-o etapă ulterioară trece în compusul halogenat degajând SO_2.

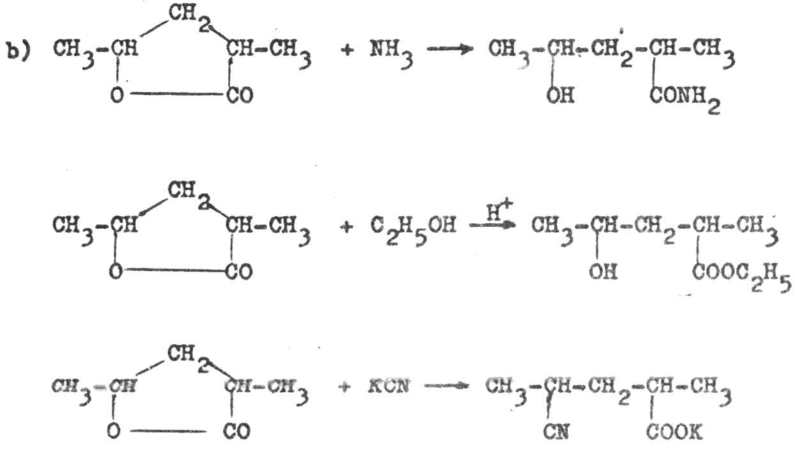


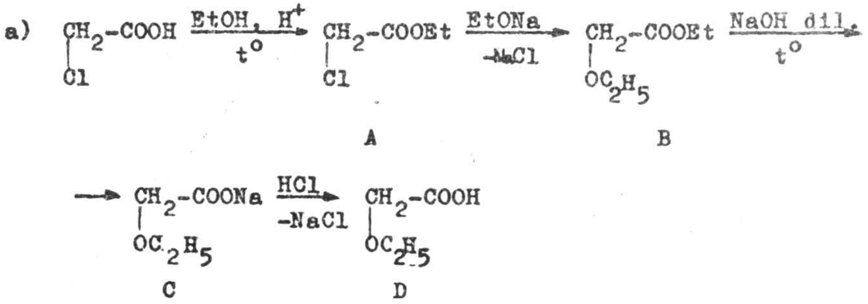
Retenţia configuraţiei are loc în perechea de ioni în care eterul solvatează carbocationul pe la spatele tetraedrului, astfel că atacul ionului de clorură are loc din direcţia din care s-a eliminat gruparea fugace (deplasabilă); configuraţia este menţinută.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(57)


(58)




(59)


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $CH_3-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{[O]}$

E

$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{HCN} CH_3-CH_2-CH_2-C(OH)(CN)-CH_3 \xrightarrow{HCl\ diluat}$

F G

$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_3$

H

c) $CH_2=CH-CH=O \xrightarrow{HBr} CH_2(Br)-CH_2-CHO \xrightarrow{[O]} CH_2(Br)-CH_2-COOH \xrightarrow[t^o]{NaOH\ dil.}$

I J

$\longrightarrow CH_2(OH)-CH_2-COONa \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2=CH-COONa$

K W

d) $(CH_3)_2CH-CH=O \xrightarrow{EtO^-} (CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH=O \xrightarrow[blîndă]{oxidare}$

L

$\longrightarrow (CH_3)_2CH-CH(OH)-C(CH_3)_2-COOH$

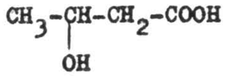
M

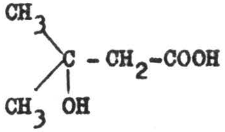
e) $CH_2=CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_2(OH)-CH_2(Cl) \xrightarrow{KCN} CH_2(OH)-CH_2(CN) \xrightarrow[-NH_3;\ -H_2O]{H_2SO_4\ dil.\ t^o}$

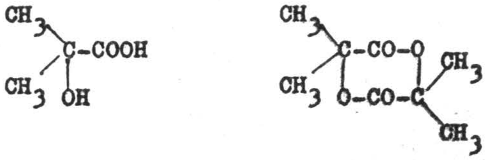
N O

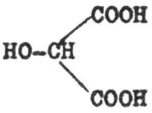
$\longrightarrow CH_2=CH-COOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

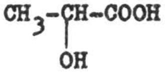
(60) 

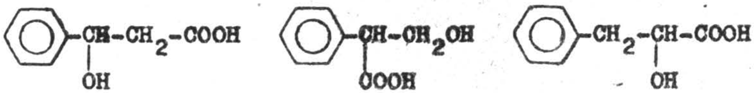
(61) 

(62) 

(63) 

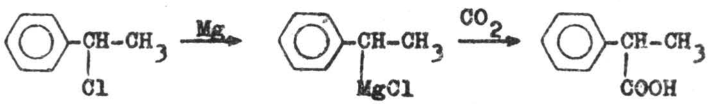
A

(64) 

(65) a) 

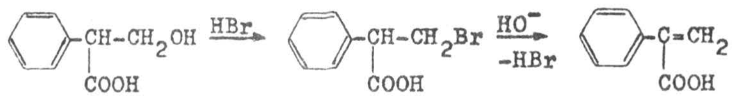
Izomeri ai acidului tropic

Izomeri ai acidului hidratropic

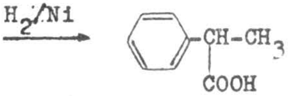
b) 

acid hidratropic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

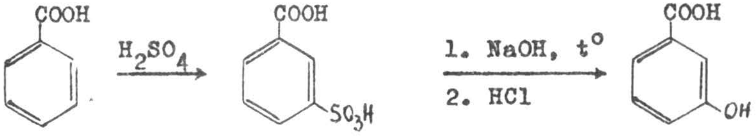


acid tropic

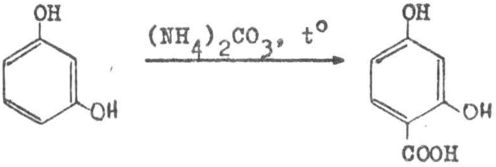


acid hidratropic

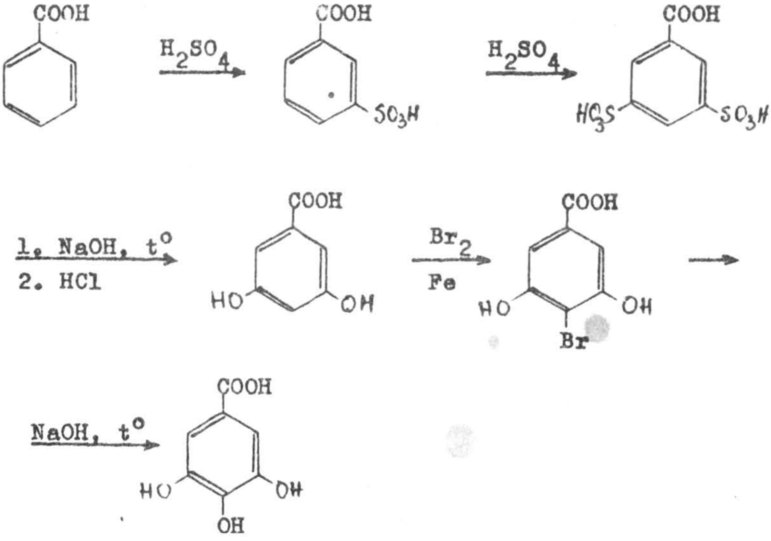
(66) a)



b)

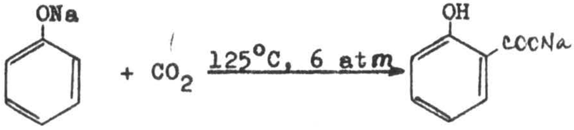


c)

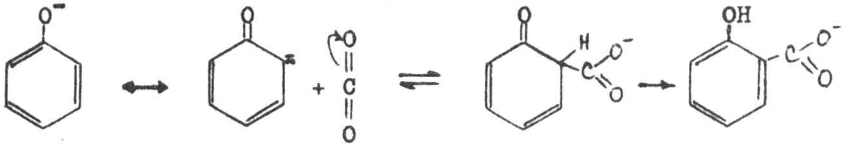


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

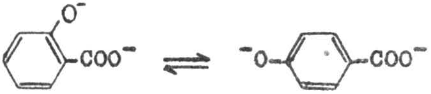
(67) a)



Bioxidul de carbon este un reactant electrofil care reacţionează cu substraturile puternic activate (fenoxizi) în poziţiile orto sau para, după mecanismul substituţiei aromatice electrofile:

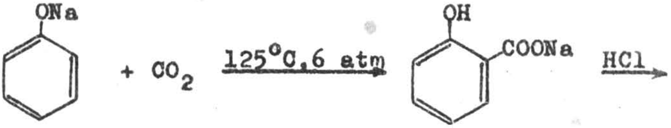


b) Reacţia Kolbe-Schmitt este o reacţie reversibilă, iar la temperatură înaltă se ajunge la echilibru (reacţie controlată termodinamic)

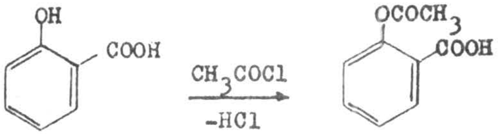


Echilibrul dintre anionii izomeri este influenţat în mod diferit de cationii sodiu şi potasiu. Anionii cu volum mic (Li şi Na) formează cu ambele grupe anionice complecşi chelatici care stabilizează forma orto, în timp ce anionii cu volum mare (K) chelatizează mai slab, iar la temperatură ridicată deloc.

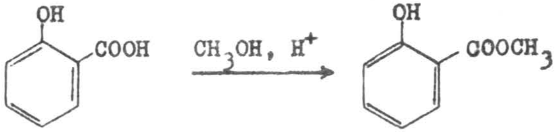
(68) a)

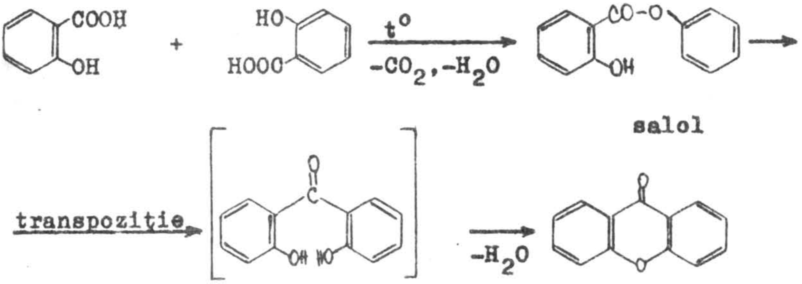


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



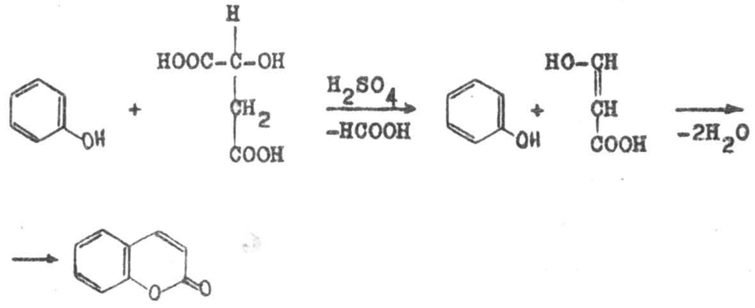
aspirina

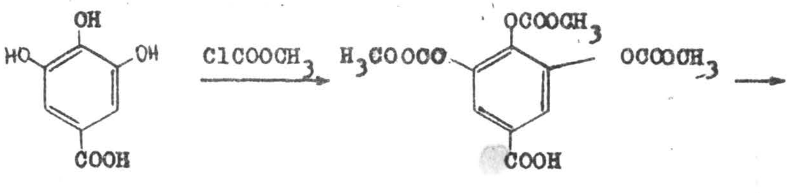
b) 

(69) a) 

salol

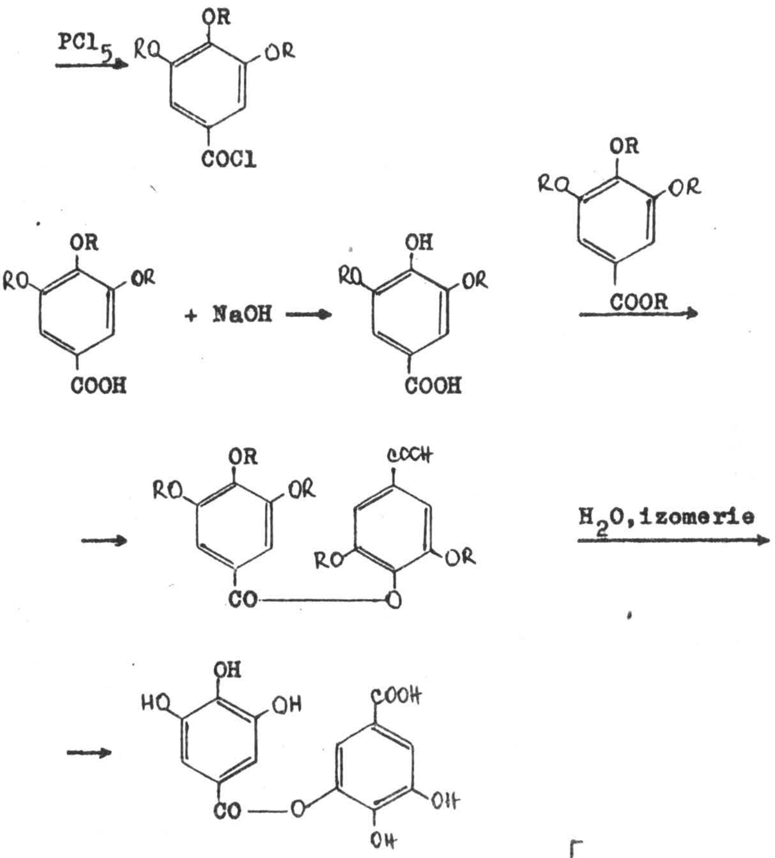
xantonă

b) 

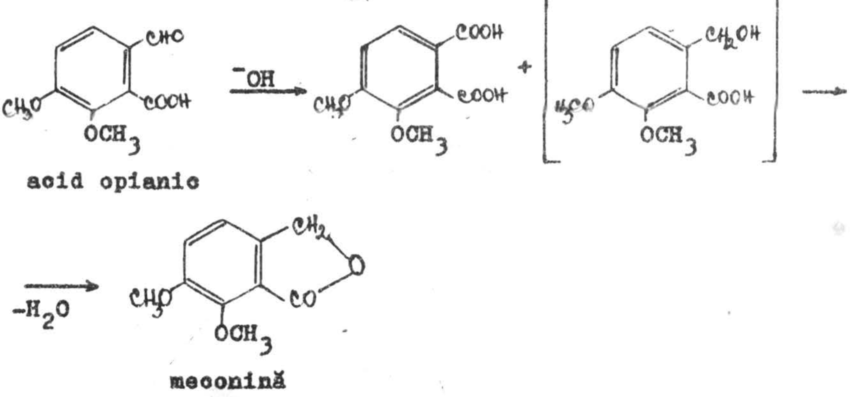
c) 

R = $-COOCH_3$

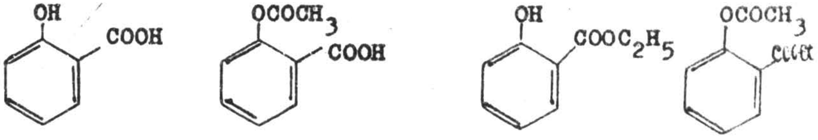
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro


PCl5
COCl
OR
RO
COOH
+ NaOH
OH
COOR
CO
O
H2O, izomerie
HO
COOH

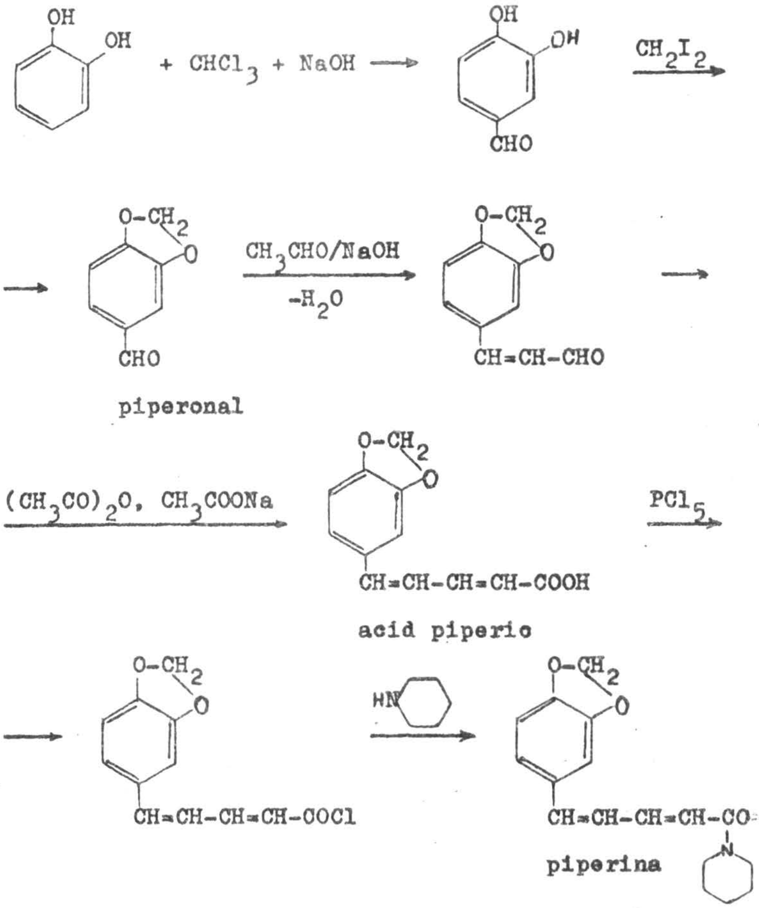
d)


CHO
COOH
CH3O
OCH3
acid opianic
-OH
CH2OH
-H2O
CH2
O
CO
meconină

(70)


OH
COOH
OCOCH3
COOC2H5

(71) c)



(72) b) $\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} \xrightarrow{\text{oxidare}} \underset{\text{COOH}}{\text{CHO}}$ produs neunitar, amestec

c) reducere electrolitică a acidului oxalic cu soluţie de H_2SO_4 pe catod de mercur.

(73) a) $CH_3COCl + AgCN \xrightarrow[-AgCl]{} CH_3-CO-CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} CH_3-CO-COOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $$\begin{matrix}COOH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ H-C-OH\\ |\\ COOH\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{KHSO_4,\ t^o} \left[\begin{matrix}COOH\\ |\\ C-H\\ \parallel\\ C-OH\\ |\\ COOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}COOH\\ |\\ CH_2\\ |\\ CO\\ |\\ COOH\end{matrix}\right] \xrightarrow[-CO_2]{} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-COOH$$

c) $$CH_3-CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3-CHO \xrightarrow{HCN} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CN \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CN \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3-CO-COOH$$

(74) a) $$CH_3-CH_2-CHO \xrightarrow{HCN} CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CN \xrightarrow{[O]} CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CN \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\parallel}}{CH}-COOH$$

b) $$CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 \xrightarrow{NaCN} CH_3-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-COCH_3$$

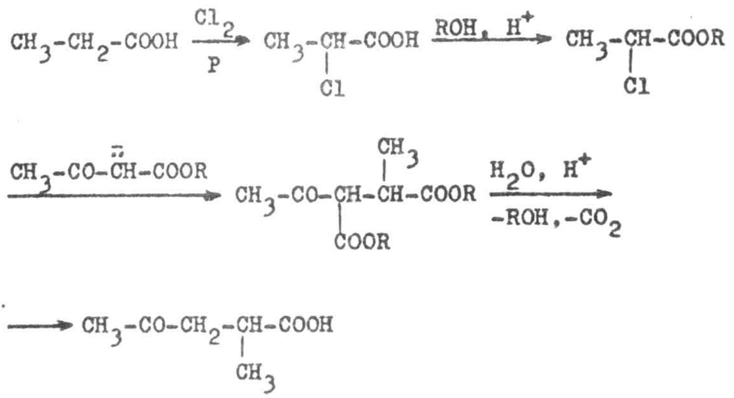
c) $$CH_3-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow[H^+]{EtOH} CH_3-CH_2-CH_2-COOEt \xrightarrow[-EtOH]{\substack{COOEt\\ |\\ COOEt}}$$

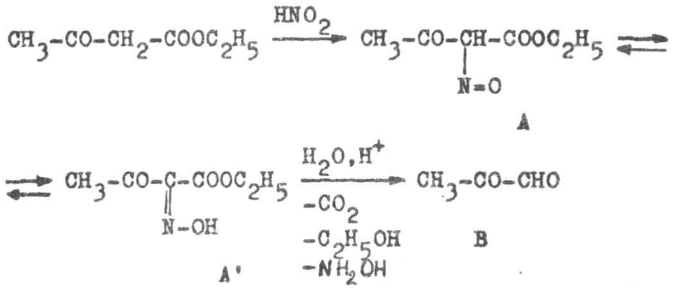
$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{CO-COOEt}{|}}{CH}-COOEt \xrightarrow[\substack{-CO_2\\ -2EtOH}]{H_2SO_4\ dil.} CH_3-CH_2-CH_2-CO-COOH$$

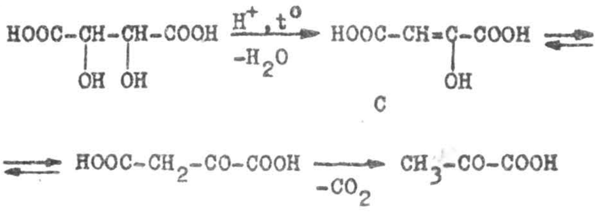
d) $$CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ H^+} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2Cl \xrightarrow{\overset{+}{Na}\overset{-}{:}CH(COOR)_2}$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-\underset{\underset{COOR}{|}}{CH}-COOR \xrightarrow[\substack{-CO_2\\ -2\ ROH}]{H_2O} CH_3-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_2-COOH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

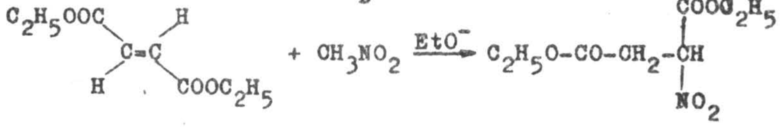
e) 

(75) a) 

b) 

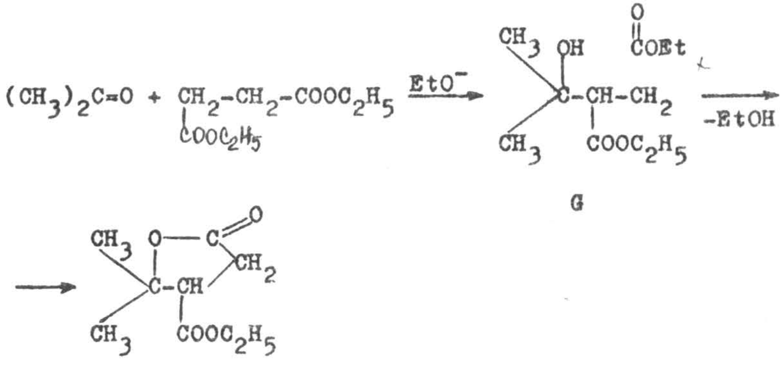
c) $CH_3-NO_2 + CH_2O \xrightarrow{HO^-} HO-CH_2-CH_2-NO_2$

D

d) 

e) $CH_3-CO-CHO \xrightarrow{Tollens} CH_3-CO-COOH$

f)



G

H

(76) acid levulic $2{,}4\ 10^{-5}$

acid propionic $1{,}34\ 10^{-5}$

acid acetilacetic $2{,}62\ 10^{-4}$

acid piruvic $3{,}2\ 10^{-3}$

Cetoacizii vor avea constanta de aciditate mai mare decât a acizilor carboxilici datorită efectului atrăgător de electroni al grupării carbonil.

(77) a) $HOOC-CH(OH)(SO_3Na)$ b) $HOOC-CH{=}NOH$ c) $HOOC-COOH$ d) reacție Canizzaro

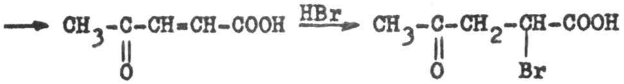
(78) a) $CH_3-CO-COOH \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{dil.},\ 150^\circ} CH_3-CHO + CO_2$

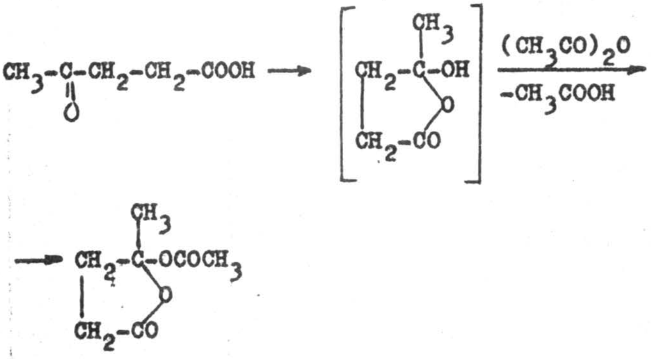
b) $CH_3-CO-COOH \xrightarrow{H_2SO_4\ \text{conc.},\ 60^\circ} CH_3-COOH + CO$

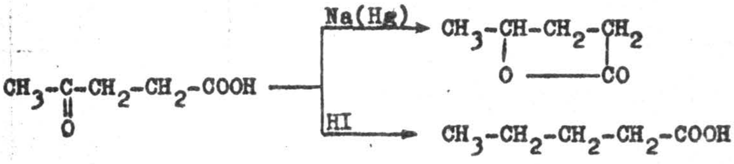
c) $CH_3-CO-COOH \xrightarrow{\text{Tollens}} CH_3-COOH + CO_2$

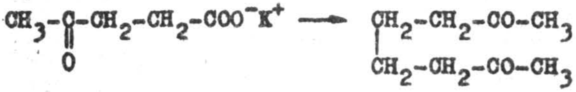
(79) a) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow[-HBr]{Br_2,H^+} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-COOH \xrightarrow[-HBr]{HO^-}$

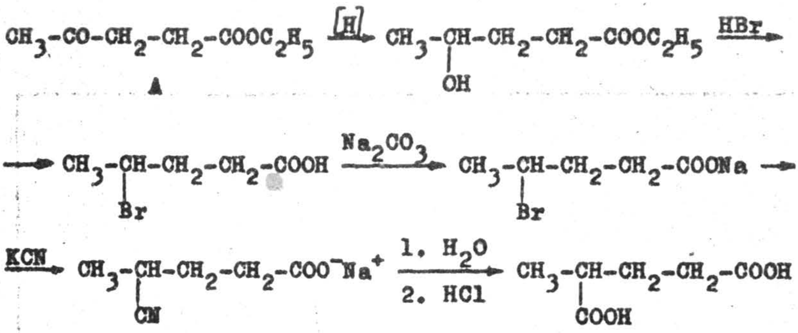
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



b) 

c) 

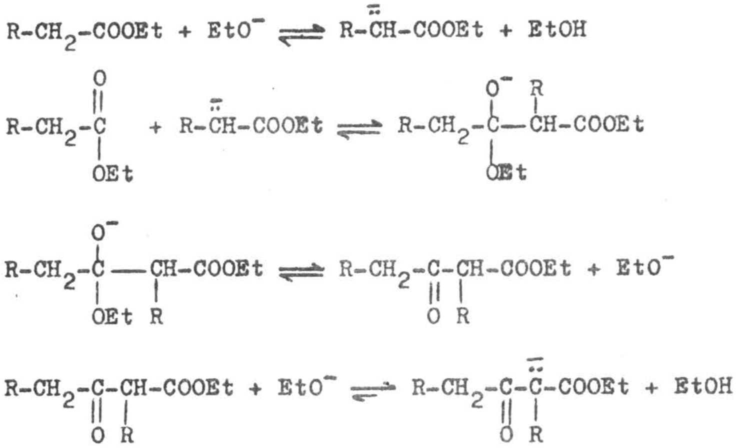
d) 

(80) 

B

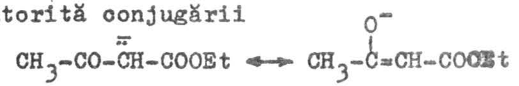
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(81) a)



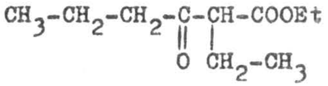
b) îndepărtând alcoolul rezultat prin distilare

c) datorită conjugării

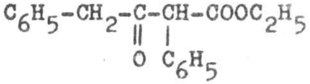


legătura >C=C< nu este sensibilă la acţiunea mediului bazic

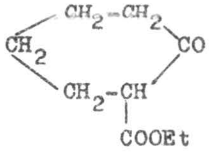
(82) a)



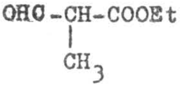
b)



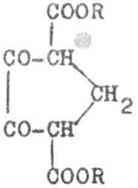
c)



d)



e)



(83) a) $C_6H_5COOEt + CH_3-CH_2-COOEt$ benzoat de etil şi propionat de etil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $C_6H_5-CH_2-COOC_2H_5$ fenilacetat de etil

c) $C_2H_5OOC-COOC_2H_5 + CH_3-CH_2-COOEt$ oxalat de etil şi propionat de etil

d) $HCOOEt + C_6H_5-CH_2-COOC_2H_5$ formiat de etil şi fenilacetat de etil

e) $HCOOEt + C_2H_5-OOC-CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ formiat de etil şi succinat de etil

(84) Deşi metoda (a) implică o singură etapă se preferă metoda (b) deoarece atât C-benzoilarea esterului acetil acetic cât şi scindarea sa decurg cu randamente bune.
Dacă se lucrează prin metoda (a) acetatul de etil se poate autocondensa. In amestecul de reacţie în care predomină, esterul acetilacetic nu se poate separa prea uşor.

(85) a) esterul acetilacetic prezintă o coloraţie roşie la tratarea cu o soluţie de $FeCl_3$

b) dietilacetilacetatul de etil nu poate conduce la forma enolică şi prin urmare nu reacţionează cu soluţia de $FeCl_3$, în timp ce esterul acetilacetic reacţionează pozitiv.

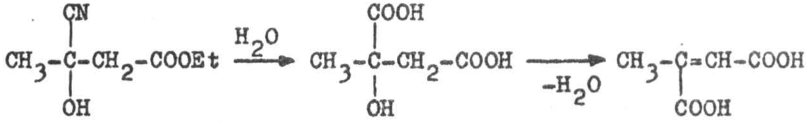
c) doar 2,4-hexandiona reacţionează pozitiv cu soluţia de $FeCl_3$

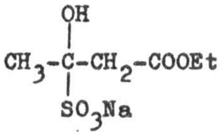
d) malonatul de metil formează hidroxamatul feric colorat în timp ce malononitrilul nu

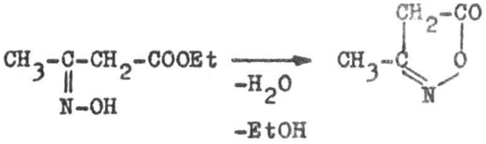
(86) In forma enolică esterul acetilacetic este asociat prin legături de hidrogen intramoleculare spre deosebire de alcooli, la care asocierea se face prin legături de hidrogen intermoleculare, responsabile de punctul de fierbere ridicat.

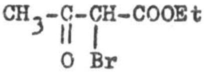
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

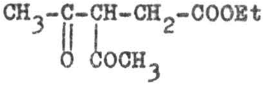
(87) Circa 1,23 g Br_2 (adică 0,01 moli). Numai forma enolică reacţionează cu bromul; ea se găseşte în echilibru cu forma cetonică şi pe măsură ce forma enolică reacţionează cu bromul echilibrul se deplasează către formarea de noi cantităţi de formă enolică. Când cantitatea de brom este suficientă, toată forma cetonică se transformă în formă enolică şi prin urmare se va consuma un mol de brom la un mol de ester acetilacetic.

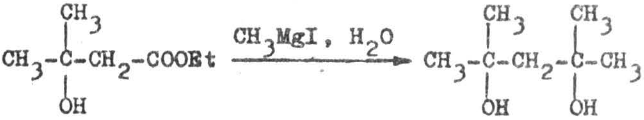
(88) a) 

b) 

c) 

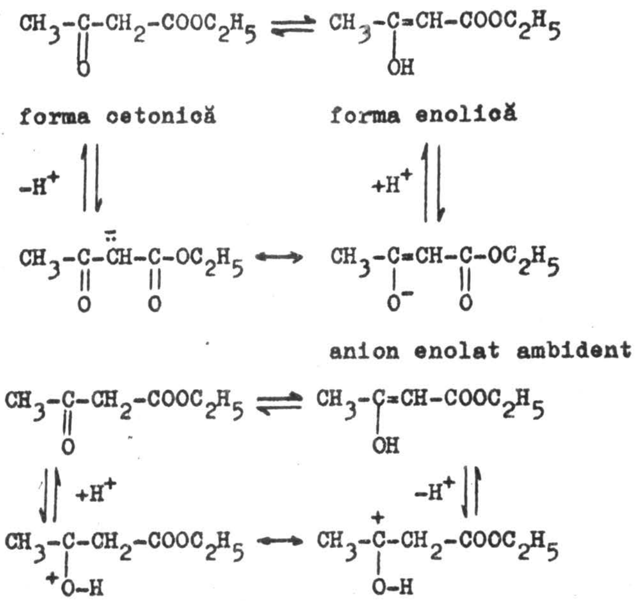
d) 

e) 

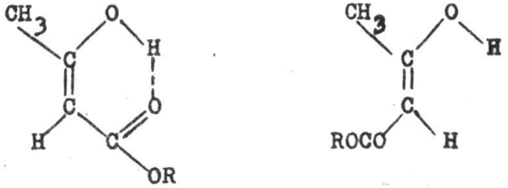
f) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(89) b)



c)

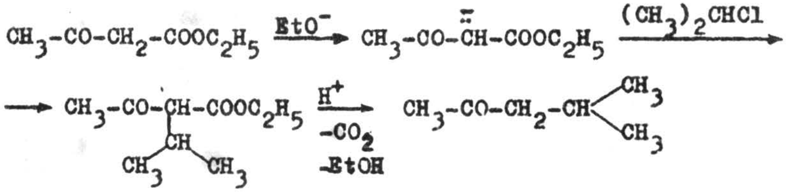


Z E

Mai stabil este izomerul Z datorită legăturilor de hidrogen intramoleculare între gruparea OH enolic şi carbonilul grupei COOR.

(90) $CH_3-CH_2-COOH > CH_3-CO-CH_2-COOR > CH_3-CO-CH_3 > C_2H_5OH$

(91) a)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) $$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{EtO^-} CH_3-CO-\overset{..}{\bar{C}}H-COOC_2H_5 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{CH_3COCl/Py} CH_3-CO-\underset{\displaystyle COCH_3}{\underset{|}{C}H}-COOC_2H_5 \xrightarrow[\substack{-CO_2 \\ -EtOH}]{H^+} CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$$

e) $$CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{EtO^-} CH_3-CO-\overset{..}{\bar{C}}H-COOC_2H_5 \xrightarrow{I_2}$$

$$\begin{array}{l} CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ CH_3-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow[\substack{-CO_2 \\ -EtOH}]{H^+} \begin{array}{l} CH_2-CO-CH_3 \\ | \\ CH_2-CO-CH_3 \end{array}$$

(92) Cetonele au întotdeauna structura $R-CO-CH_3$.

(93) Esterul acetilacetic sodat este tratat cu:

a) CH_3Cl

b) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H}-CH_3$

c) $\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H_2}-CH_2-CH_2-COOH$

e) $\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H_2}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3$

f) $\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}H_2}-CO-CH_3$

Esterii acetilacetici astfel obţinuţi sunt hidrolizaţi şi dicarboxilaţi prin încălzire cu baze.

(94) Scindarea acidă a esterilor acetilacetici substituiţi decurge destul de greu, iar acizii corespunzători se obţin cu randamente mici. Esterul malonic alchilat se saponifică şi decarboxilează destul de uşor.

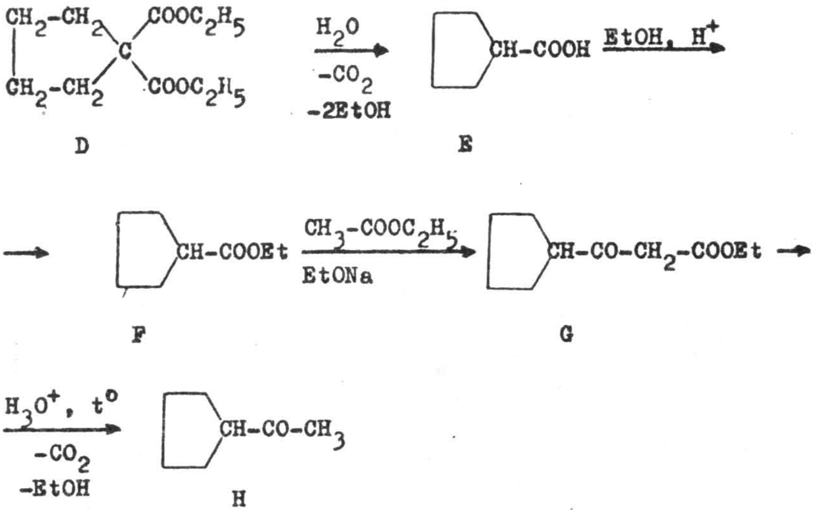
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(95) a) $CH_3-CO-CH-COOEt$
$\qquad\quad\;\; |$
$\qquad CH_3-CO-CH-COOEt$

B

$CH_3-CO-CH_2$
$\qquad\quad\;\; |$
$CH_3-CO-CH_2$

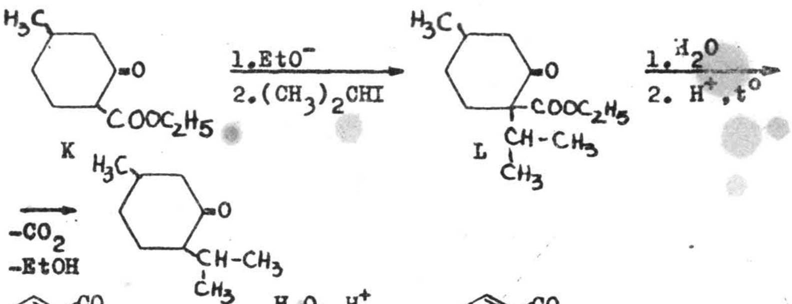
C

b) 

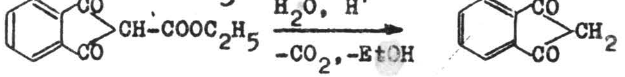
D E F G H

c) $EtOCO-CO-CH(CH_3)-COOEt \xrightarrow[-2EtOH,\ -CO_2]{H_2SO_4\ dil.,\ t^o} CH_3-CH_2-CO-COOH$

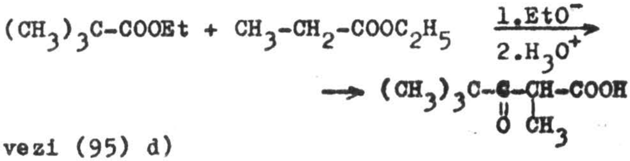
I J

d) 

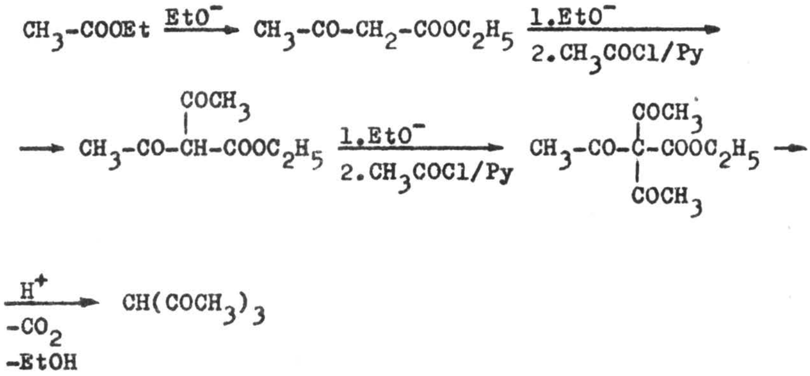
K L

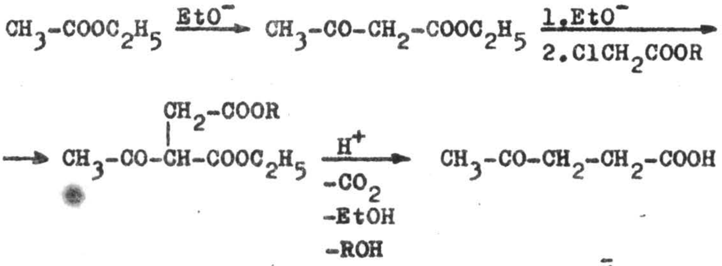
e) 

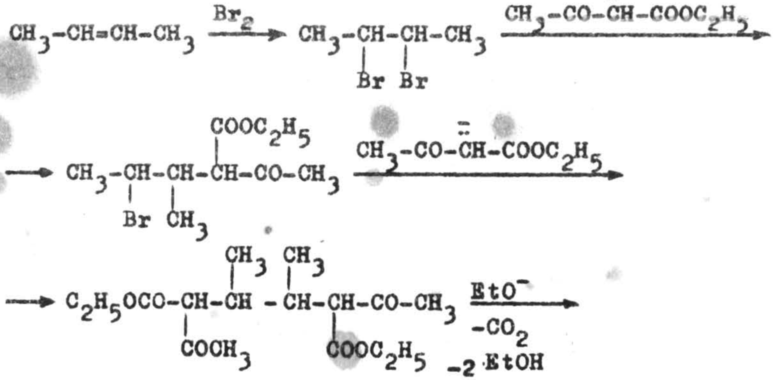
M N

(96) a) 

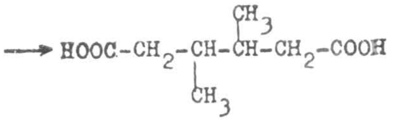
b) vezi (95) d)

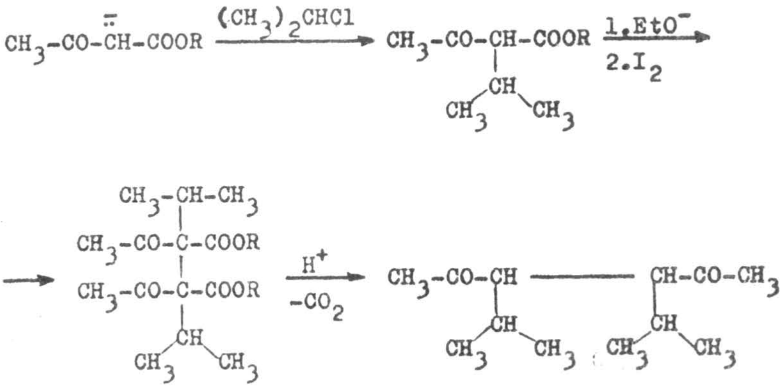
c) 

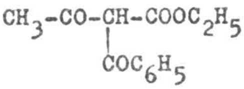
d) 

e) 

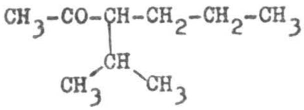
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



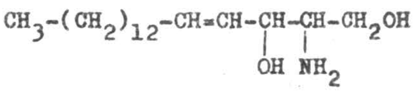
f) 

(97) 

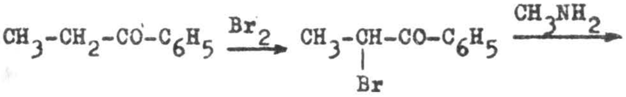
A

(98) 

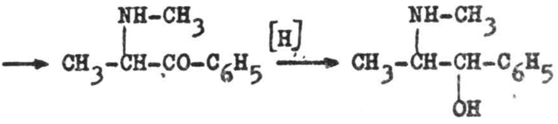
A

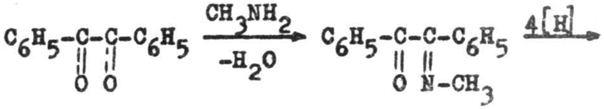
(99) 

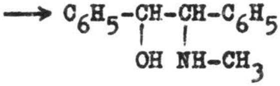
diastereoizomerie Z-E şi izomerie optică (doi atomi de carbon chirali); în total 2^3 stereoizomeri optic activi

(100) a) 

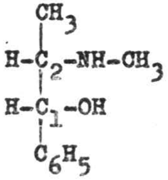
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



b) 

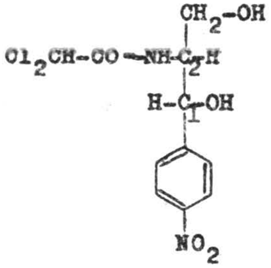


(101) a) **Efedrina conţine doi atomi de carbon chirali, prin urmare vor rezulta 2^2 enantiomeri: DL efedrina (forma eritro) şi DL pseudoefedrina (forma treo)**



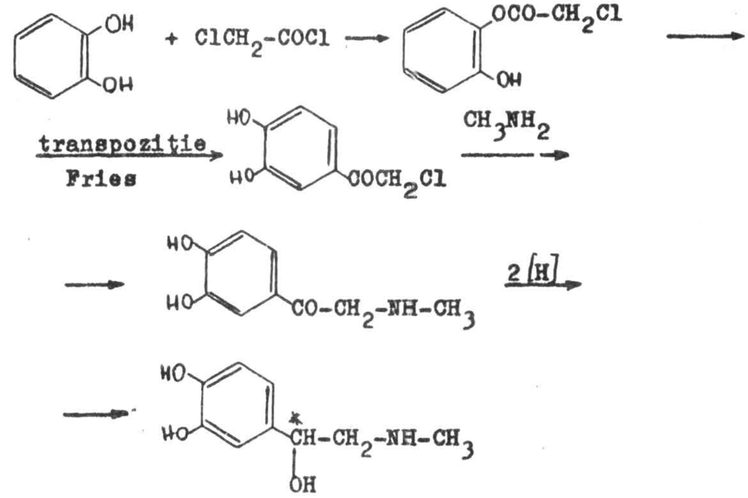
b) $C_2(S)C_1(R)$

(102)



$C_2(R)C_1(R)$

(103)



b) doi stereoizomeri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

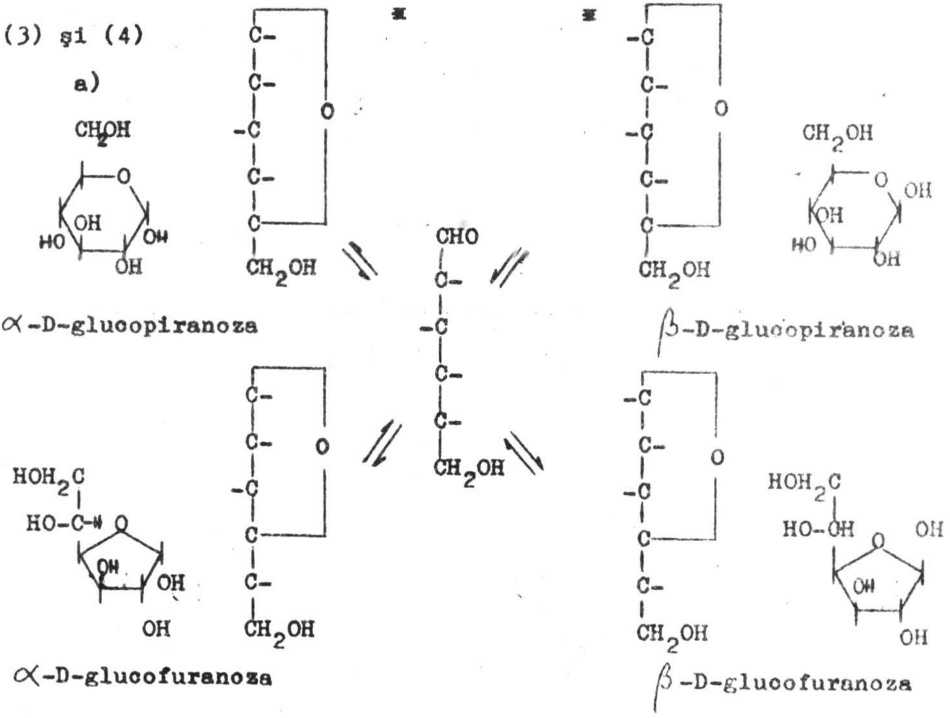
RASPUNSURI - GLUCIDE

(1) c) Teoretic, familiile (seriile) D şi L, atât ale aldozelor cât şi ale cetozelor se construiesc asemănător, intercalând grupa $-\overset{|}{\underset{|}{C}}HOH-$ între grupa carbonil şi atomul de carbon chiral din structura compusului inițial (părinte, cap de serie); astfel menținând particularitatea structurală (configurațională) a compusului (părinte) inițial se vor obține doi compuşi noi ținând cont de faptul că gruparea $-\overset{|}{C}HOH$ poate avea două configurații.

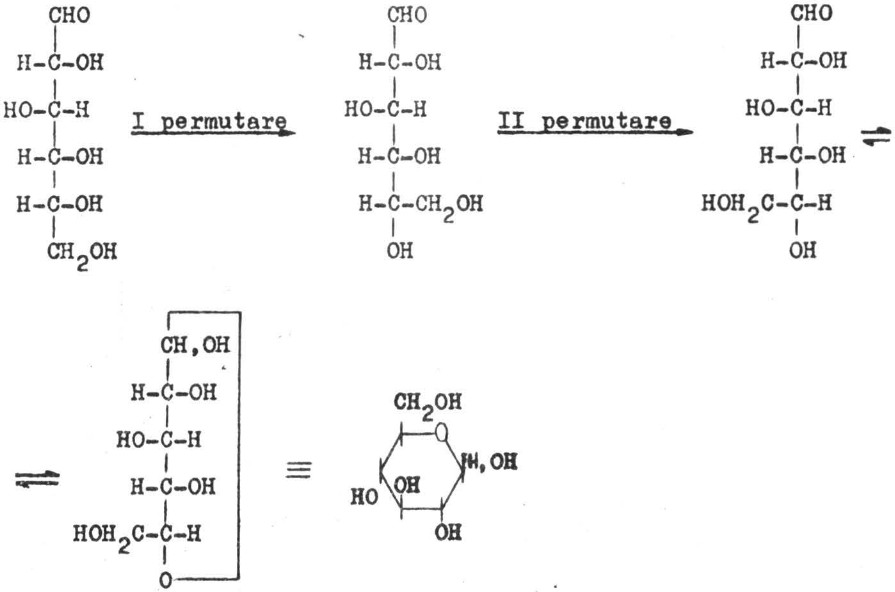
Practic acest mod de construcție (sinteză) a termenilor constituenți ai unei familii se poate realiza doar în cazul aldozelor pe calea metodelor constructive (metodele Kiliani-Fischer şi Fischer-Sowden)

(3) şi (4)

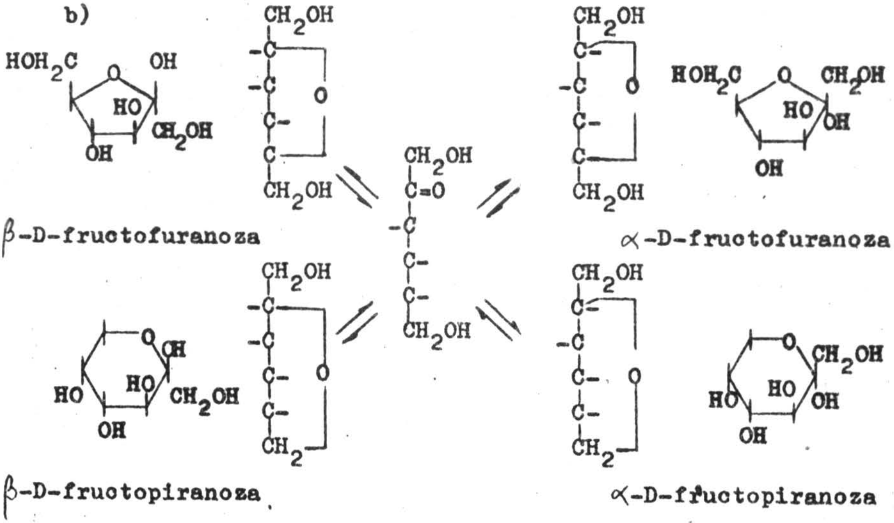
a)



* Atenţie!

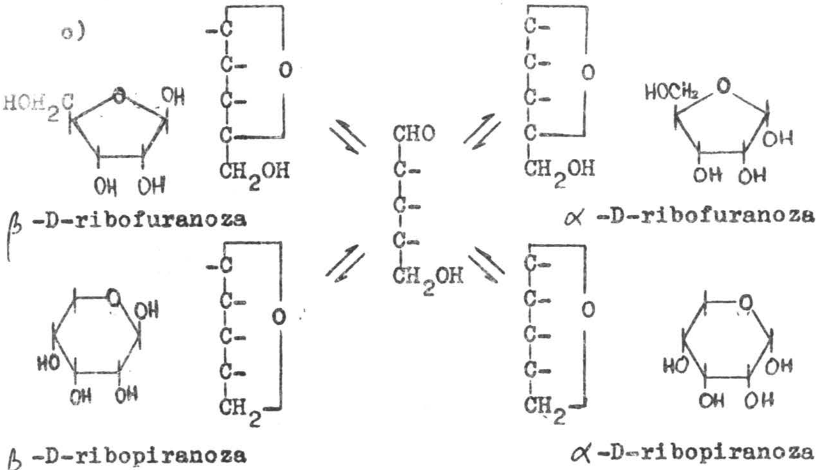


b)

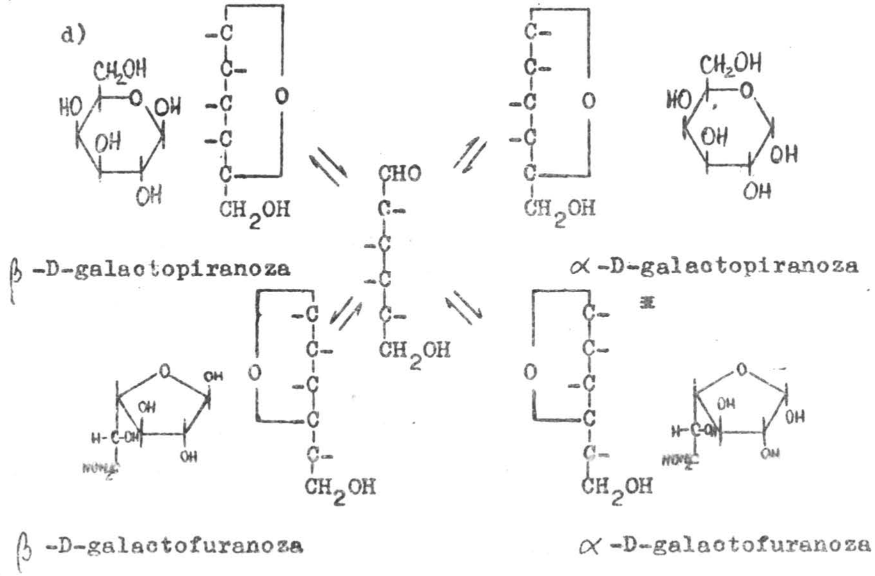


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

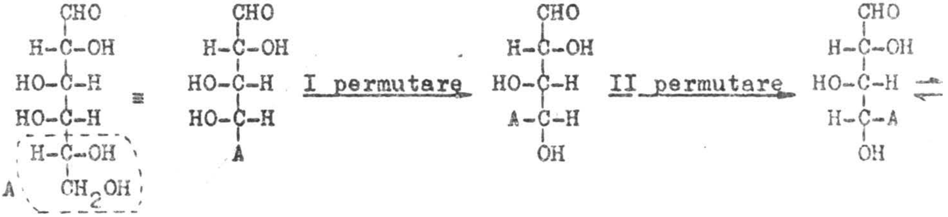
c)



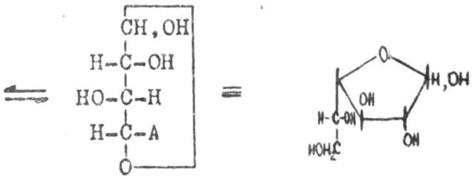
d)



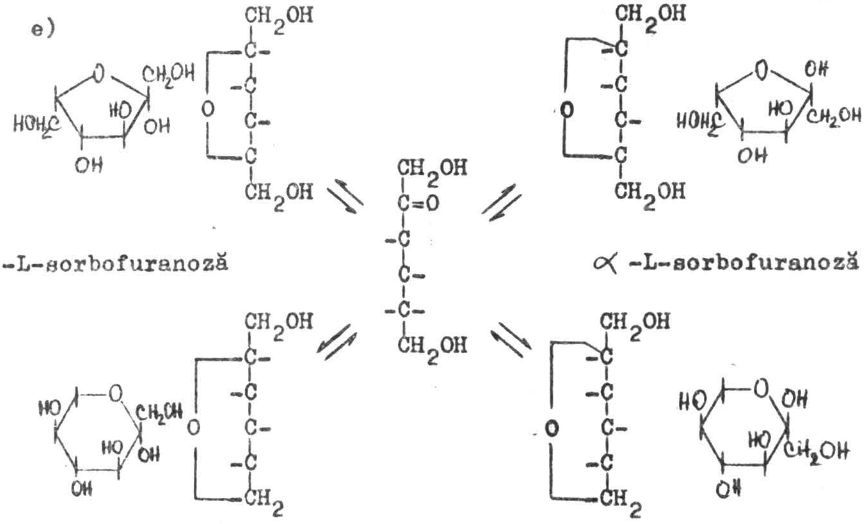
*Atenţie !



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



e)



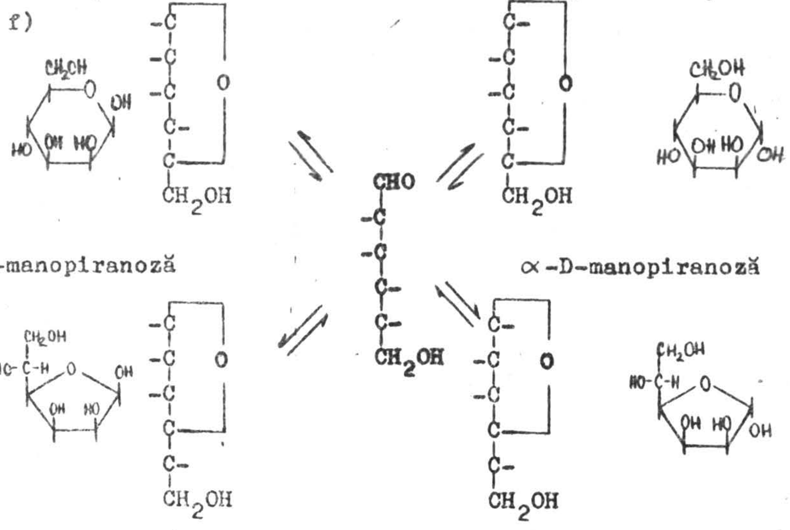
β-L-sorbofuranoză

α-L-sorbofuranoză

β-L-sorbopiranoză

α-L-sorbopiranoză

f)



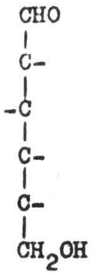
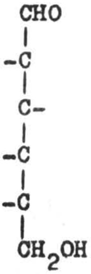
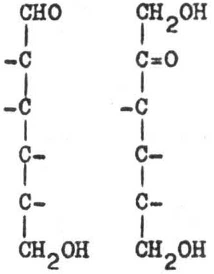
β-D-manopiranoză

α-D-manopiranoză

β-D-manofuranoză

α-D-manofuranoză

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(5)  a)  b) 

D-glucoza L-glucoza epimerii D-glucozei

c) D-glucoza se află în relaţie de diastereoizomerie cu toate celelalte 15 aldohexoze.

d) 4 anomeri: 2 furanozici (α şi β) şi 2 piranozici (α şi β)

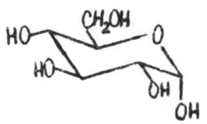
(6) a) Mutarotaţia reprezintă fenomenul de variaţie în timp a rotaţiei specifice în soluţie a unui compus.

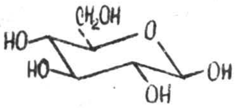
b) Cauza apariţiei mutarotaţiei rezidă în modificarea configuraţiei unui atom chiral; în cazul monoglucidelor, mutarotaţia se datorează interconversiei anomerilor ce se formează în soluţie, până la stabilirea unui echilibru.

(7) a) reacţiile D-glucozei cu: H_2NOH, HCN, $H_2N-NH-C_6H_5$, O_2N-CH_3, CH_3-SH, cu agenţi oxidanţi (X_2/H_2O; HNO_3 diluat; reactiv Fehling; reactiv Tollens), cu agenţi reducători ($NaBH_4$; Na(Hg); H_2/Ni)

b) mutarotaţia, existenţa unui număr dublu de izomeri optici, lipsa reacţiilor caracteristice grupării carbonil, cum ar fi reacţia cu pararozanilină-bioxid de sulf, evidenţierea unei grupări -OH foarte reactive

(8)

a) 

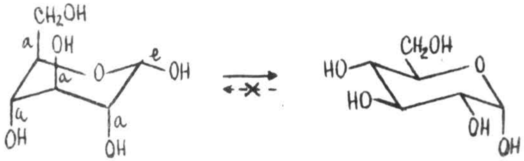


α -D-glucopiranoza β -D-glucopiranoza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) β-D-glucopiranoza este mai stabilă decât α-D-glucopiranoza datorită existenţei tuturor substituenţilor cu orientare ecuatorială

c)



d) α-Dglucopiranoza este omogen conformaţională, conformerul cu care ar trebui să fie în echilibru nu există (datorită orientării predominant axiale a substituenţilor fiind extrem de instabil)

(9) a) 2R,3S,4R,5R-6-pentahidroxihexanal

b) 2R,3S,4S,5R-6-pentahidroxihexanal

c) 3S,4R,5R-1,6-pentahidroxihexan-2-onă

d) 2R,3R,4R-5-tetrahidroxipentanal

e) 3S,4R,5S-1,6-pentahidroxihexan-2-onă

f) 3S,4R-5-trihidroxipentanal

(10) a-4 c-3 e-1

b-2 d-5

(11) 1) α-O-metil-D-ribofuranozida

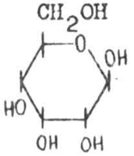
2) α-D-fructofuranoza

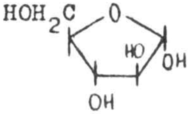
3) β-D-ribopiranoza

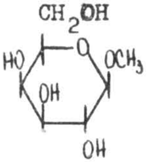
4) β-D-galactopiranoza

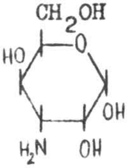
5) β-D-ribofuranoza

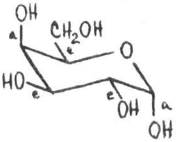
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

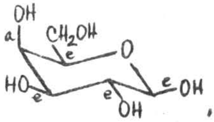
(12) a) 

b) 

c) 

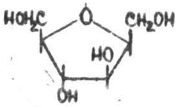
d) 

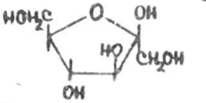
(13) a) 



α-D-galactopiranoza   β-D-galactopiranoza

Va fi mai stabilă β-D-galactopiranoza deoarece are mai mulţi substituenţi legaţi de valenţe „e" comparativ cu α-D-galactopiranoza

b) 

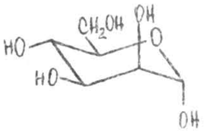


α-D-fructofuranoza   β-D-fructofuranoza

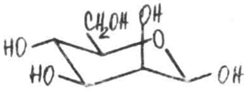
β-Dfructofuranoza este mai stabilă decât α-D-fructofuranoza deoarece grupările $-CH_2OH$, voluminoase, sunt orientate de părţi opuse ale planului ciclului furanozic, diminuând interacţiile sterice comparativ cu anomerul α.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c)

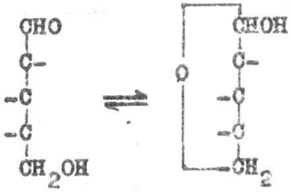


α-D-manopiranoza

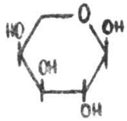


β-D-manopiranoza (mai stabilă ca α)

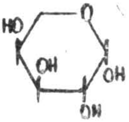
d)



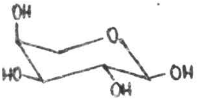
L-arabinoza

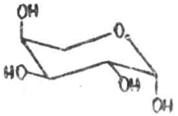


α-L-arabino-piranoza



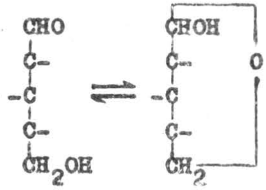
β-L-arabino piranoza

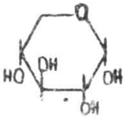


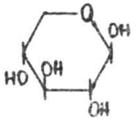


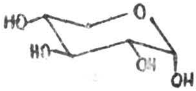
α-L-arabinopiranoza este mai stabilă decât β-L-arabinopiranoza deoarece posedă mai multe grupe hidroxil orientate ecuatorial comparativ cu anomerul β

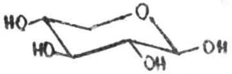
e)











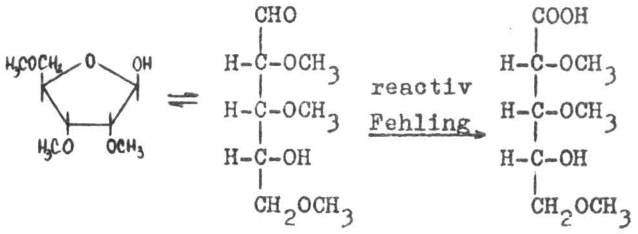
β-D-xilopiranoza

α-D-xilopiranoza (mai stabilă ca α)

(14) Prezintă mutarotaţie glucidele care au gruparea hidroxil glicozidică liberă; aici, compuşii b), d), e)

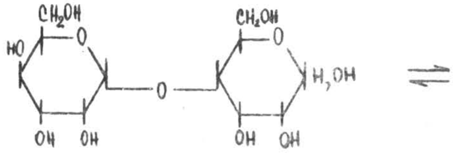
(15) a) Sunt reducători compuşii care prezintă mutarotaţie.

b) Se folosesc reactivii Fehling şi Tollens.

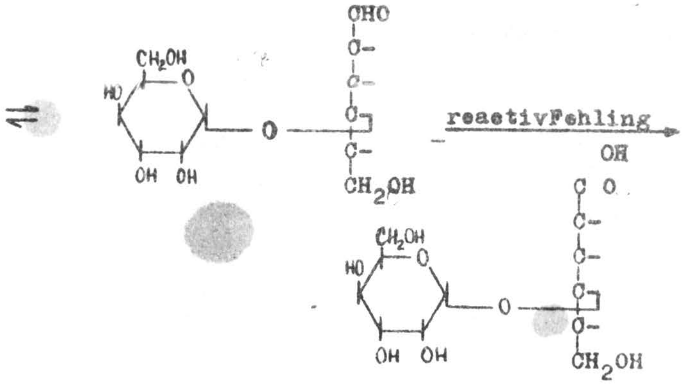
c) 

2,3,5-trimetil-β-D-ribofuranoza

acidul 2,3,5-O-trimetil-D-ribonic

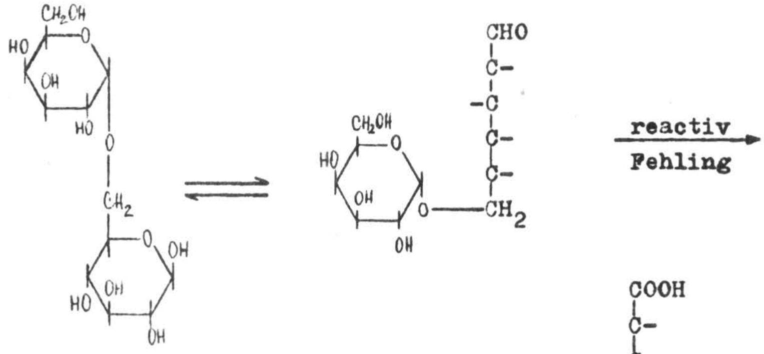


4-(α-D-gulepiranosil)-D-alepiranesă

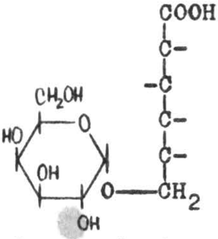


acid 4-(α-D-gulopiranosil)-D-alobionic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



6-(α-D-galactopiranozil)-
-β-D-glucopiranoză



acid 6-(α-D-galactopiranozil)-
-D-glucobionic

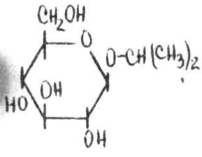
(16) c) Relaţia de epimerie la glucide se evidenţiază cu ajutorul fenilhidrazinei; cu acest reactiv, în exces, glucidele epimere conduc la aceeaşi osazonă.

(17) Cetozele sunt α-hidroxi-cetone şi spre deosebire de cetonele simple suferă un proces de oxidare:

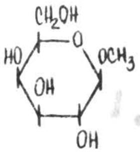
$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2OH \xrightarrow{\text{oxidare}} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHO \xrightarrow[\text{reacţie}]{HO^-} R-\overset{*}{C}H(OH)-COO^-$$

reacţie
redox intramoleculară
(reacţia Cannizzaro)

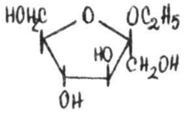
(18) a)



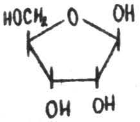
b)

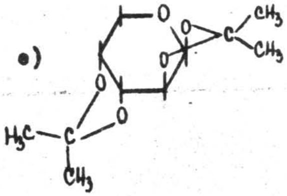


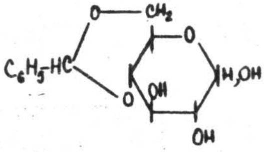
c)

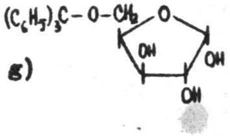


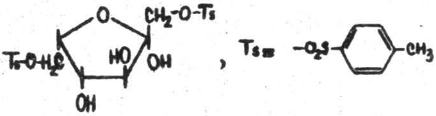
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

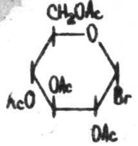
d) 

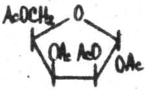
e) 

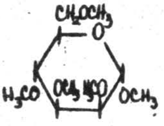
f) 

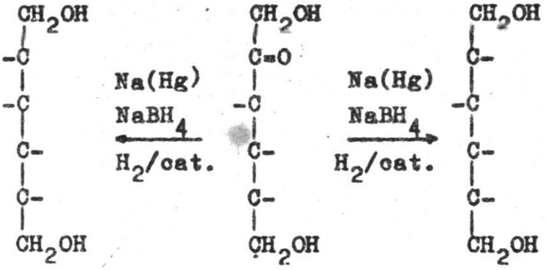
g) 

h) 

i) 

j) 

k) 

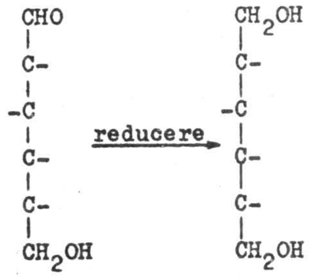
(20) a), b), c) 

D-manitol D-fructoză D-dulcitol

(D-sorbitol)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d)

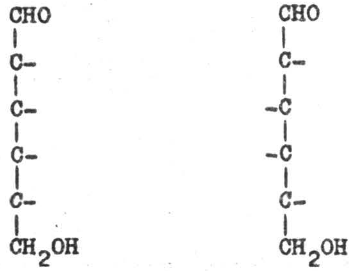


D-glucoză D-dulcitol (D-sorbitol)

Prin reducerea cetozelor rezultă un amestec de polioli diastereoizomeri datorită formării unui nou atom de carbon chiral, provenind din gruparea cetonică.

(21) A = acidul D-gluconic; B = D-dulcitol (hexitol)
C = acidul D-glucozaharic ; D = acidul D-glucuronic

(22) a)

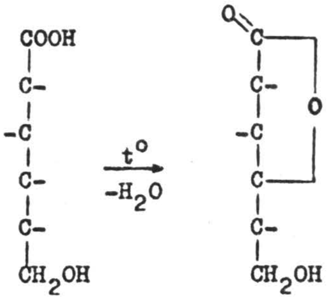


b) D-aloza ; D-galactoza

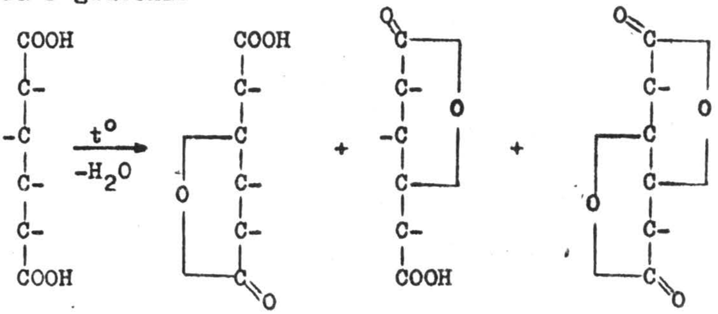
c) Da, pe calea oxidării, când se obţin acizi zaharici.

d) Reacţiile care conduc la egalizarea grupelor terminale, în cazul glucidelor conduc la mezoforme, dacă configuraţiile atomilor de carbon chirali permit un plan de simetrie a moleculei în ansamblul ei.

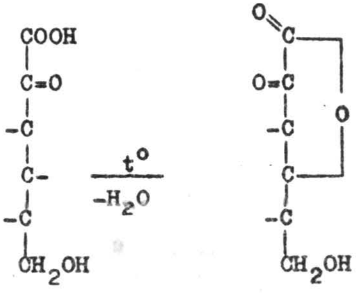
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(23) a) 

acid D-gluconic

b) 

acid D-glucozaharic

c) 

acid 2-ceto-L-gulonic

(24) a) D-treoză + D-eritroză

b) D-aloză + D-altroză

c) D-glucoză + D-manoză

d) D-xiloză + D-lixoză

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(25) a) Aplicând metoda Kiliani-Fischer sau Fischer-Sowden se obţin totdeauna două aldoze superioare, deoarece grupa -CHO se transformă într-o grupă >CHOH în care atomul de carbon carbonilic se transformă într-un atom de carbon chiral

b) cele două noi aldoze obţinute sunt diastereoizomere (epimere)

c) se obţin în cantităţi diferite (grupa -CHO posedă feţe diastereotopice)

(26) a) X = D-arabinoză ; A = D-manoză

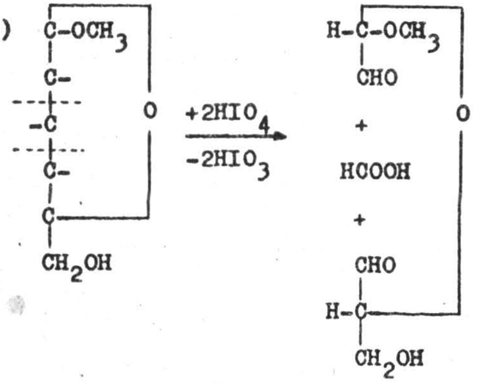
b) Y = L-eritroză ; B = L-riboză

c) Z = D-riboză ; C = D-aloză

d) W = L-xiloză ; D = L-idoză

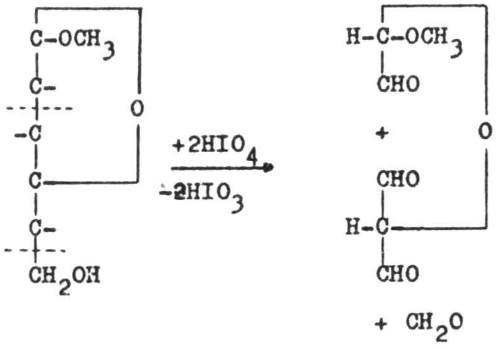
(29) b) nu prezintă mutarotaţie

c)



Reacţia glicozidelor cu HIO_4 este folosită pentru determinarea naturii ciclului prin analiza produşilor formaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

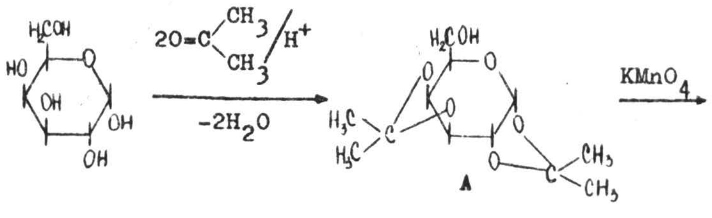
c) 

(30) a) Acizii uronici sunt derivaţi ai aldozelor în care grupa alcool primar este oxidată la grupa carboxil, grupa carbonil rămânând neschimbată.

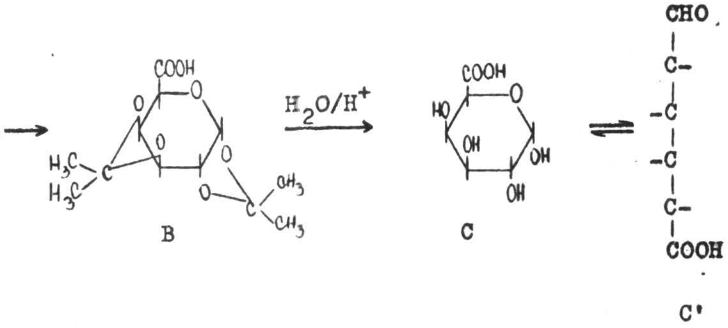
b) Acizii uronici prezintă proprietăţi asemănătoare aldozelor din care provin: sunt reducători, prezintă fenomenul de anomerie $\alpha \rightleftharpoons \beta$, pot forma glicozide, prezintă reacţii de eterificare, esterificare, acetalizare. Grupa carboxil conduce la formare de săruri, esteri şi uneori lactone. Acizii uronicii încălziţi cu acid clorhidric elimină cantitativ dioxid de carbon conducând la o pentoză, care însă în condiţiile de reacţie se transformă în furfurol.

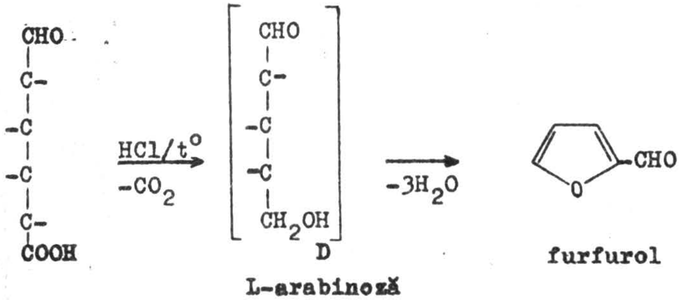
c) Da, prezintă mutarotaţie.

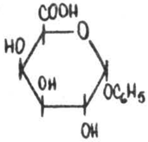
d) Importanţa biologică a acizilor uronici rezidă în acţiunea lor de dezintoxicare, acţiune care are loc la nivelul ficatului.

(31) a) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



c) 

d) 

(32) a) cu reactiv Fehling: glucoza, spre deosebire de zaharoză, este reducătoare

b) cu reactiv Fehling: glucoza, spre deosebire de D-sorbitol, este reducătoare

c) doar 2-O-metil-D-glucopiranoza este reducătoare şi prezintă mutarotaţie

d) doar D-arabinoza este solubilă în apă şi prezintă mutarotaţie; doar pentanalul reacţionează cu reactiv Schiff

e) doar 2,3-pentandiolul reacţionează cu HIO_4, iar acidul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iodic format poate fi identificat prin tratare cu azotat de argint când se formează un precipitat

f) D-ribono-γ-lactona se poate reduce uşor cu amalgam de sodiu în mediu acid (pH = 3-3,5), cu obţinere de D-riboză

g) pe baza determinării rotaţiei specifice

h) prin oxidare energică (HNO_3 concentrat) D-xiloza conduce la un acid zaharic optic inactiv (mezoformă); acelaşi rezultat prin reducere

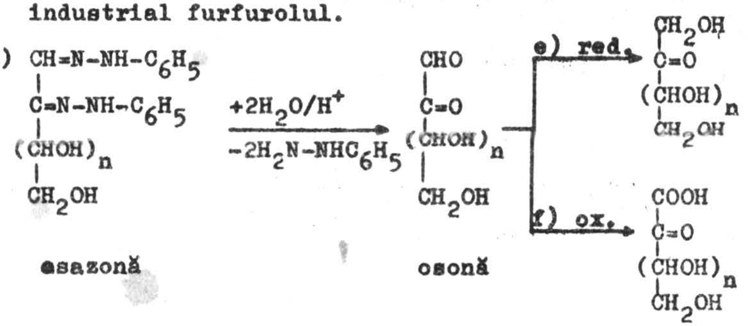
i) determinarea pH-ului unei soluţii apoase

j) D-galactoza, prin egalizarea grupelor terminale (oxidare energică sau reducere), conduce la un compus optic inactiv (mezoformă)

k) doar glucoza are proprietăţi reducătoare şi prezintă mutarotaţie

(34) b) Prin acţiunea acizilor, la cald, asupra pentozanilor (conţinuţi în tărâţe, coceni, paie, rumeguş) se obţine industrial furfurolul.

(35) d)

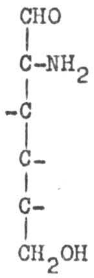


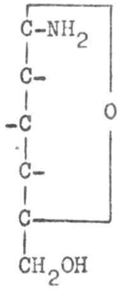
(37) a) Aminoglucidele sunt derivaţi ai monoglucidelor în care o grupare alcool secundar este înlocuită cu o grupare aminică:

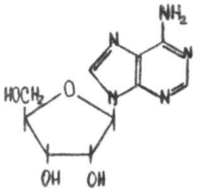
Glicozilaminele sunt derivaţi ai monoglucidelor în care gruparea hidroxil glicozidică este înlocuită cu o grupă aminică sau cu un atom de azot dintr-un compus heterociclic (sunt N-glicozide)

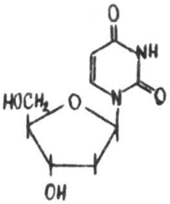
b) aminoglucide: (1) şi (2)

glicozilamine: (3), (4), (5)



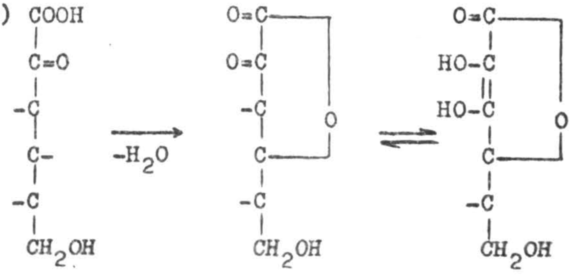






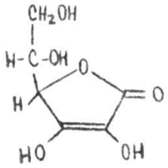
(1) (3) (4) (5)

(38) b)

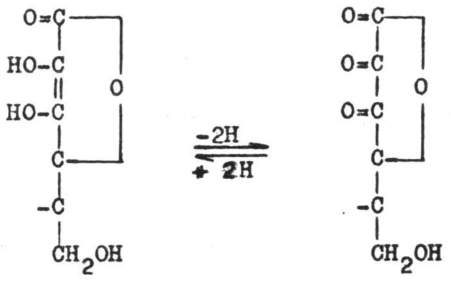


acid 2-ceto-L-gulonic acid ascorbic (aparţine familiei L)

c)



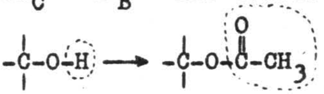
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) 

acid ascorbic   acid dehidroascorbic

(39) a) A $\xrightarrow{\text{reducere}}$ B $\xrightarrow{\text{acetilare}}$ C

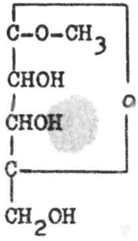
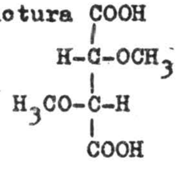
$GM_C - GM_B = 210$ u.a.m.

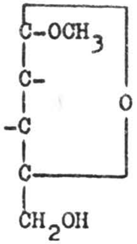


43 u.a.m.

210 : (43-1) = 5 grupe -OH, deci A este o aldopentoză

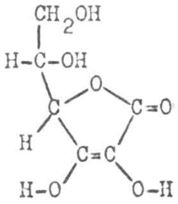
c) A este D-arabinoza, care prin aplicarea doar o singură dată a metodei constructive Kiliani-Fischer conduce la obţinerea D-manozei, alături de D-glucoză.

(40) d)  ; deoarece se obţine acidul dimetil (-)tartric care are structura 

compusul Z este α-metil-D-xilofuranozida 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

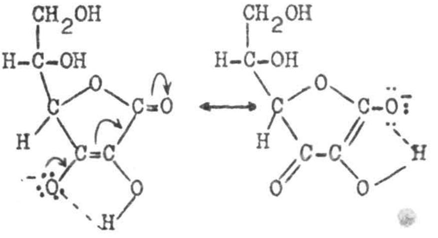
(41)



$pK_{a_1} = 4,2 \quad 11,6 = pK_{a_2}$

a) Protonii cei mai acizi, corespunzători valorilor pK_a indicate, sunt cei de la grupările hidroxil enolice din ciclu. Protonii de la celelalte două grupări hidroxil (alcoolice) posedă de asemenea o aciditate dar la valori caracteristice alcoolilor ($pK_a \sim 18$).

Hidrogenul cel mai acid corespunde grupării funcţionale a cărei bază conjugată este stabilizată prin conjugare cu cele două legături duble: din ciclu şi din gruparea carbonil

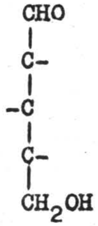
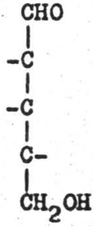


Baza conjugată a celeilalte grupări acide va fi egal stabilizată prin conjugarea cu legătura dublă din ciclu, dar în această delocalizare sunt implicaţi doar patru electroni, în timp ce în primul caz erau implicaţi şase electroni şi stabilizarea era mai pronunţată.

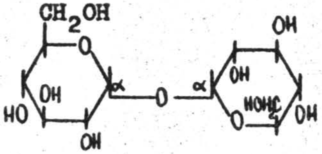
La ionizarea primei grupări hidroxil, atomul de hidrogen de la cea de a doua grupare hidroxil este implicat într-o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

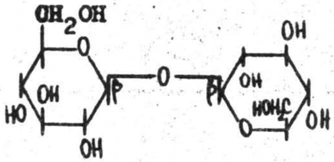
legătură de hidrogen, deci destul de puternic reţinut, ceea ce conduce la diminuarea acidităţii lui.

(42) I  II  III D-xiloza şi D-lixoza sunt în relaţie de epimerie

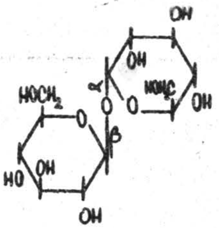
(43) Sunt posibile 3 diglucide nereducătoare:



α-D-glucopiranozil-α-D-glucopiranozidă (trehaloză)



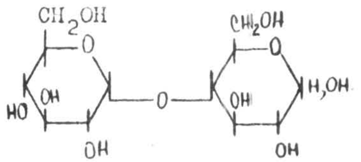
β-D-glucopiranozil-β-D-glucopiranozidă (neotrehaloză)



β-D-glucopiranozil-α-D-glucopiranozidă (izotrehaloză)

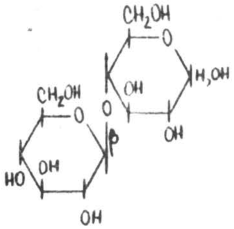
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(44) Sunt posibile 2 diglucide reducătoare cu legătură 1-4



4-(α-D-glucopiranozil) -D-glucopiranoză

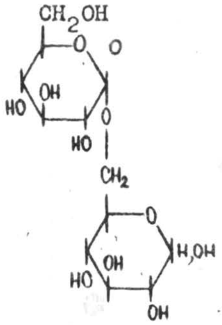
(maltoza)

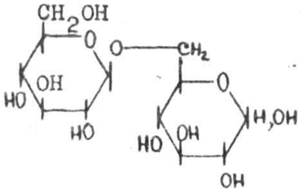


4-(β-D-glucopiranozil) -D-glucopiranoză

(celobioza)

(45) Sunt posibile 2 diglucide reducătoare cu legătură 1-6:





6- (β-D-glucopiranozil) -D-gluco-piranoză

(genţiobioza)

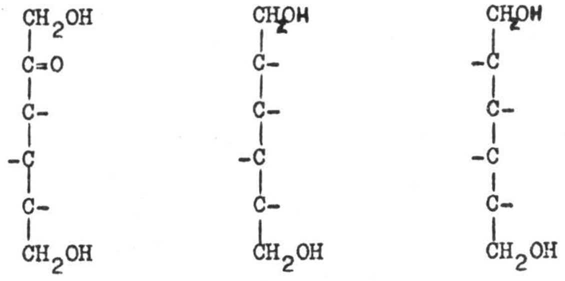
6- (α-D-glucopiranozil) -

-D-glucopiranoză

(izomaltoză)

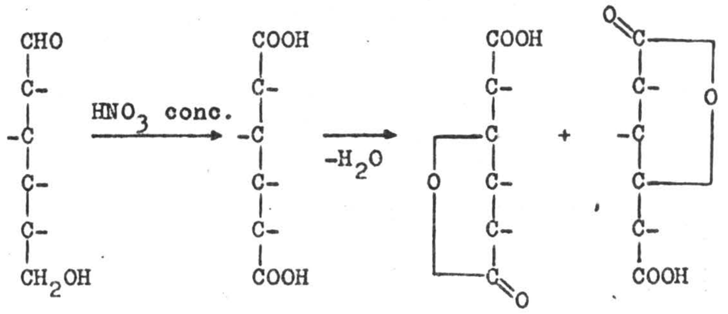
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(46)



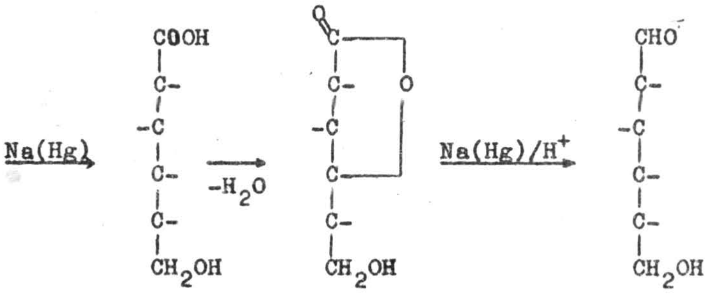
A B C

(47) a)



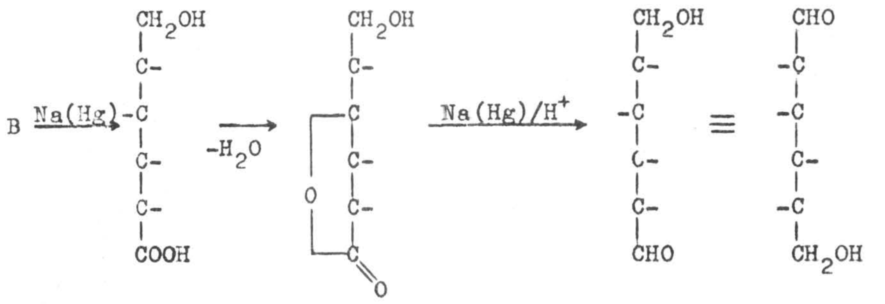
acid glucozaharic (glucaric) (A) (B)

A



C G D(+)glucoză

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

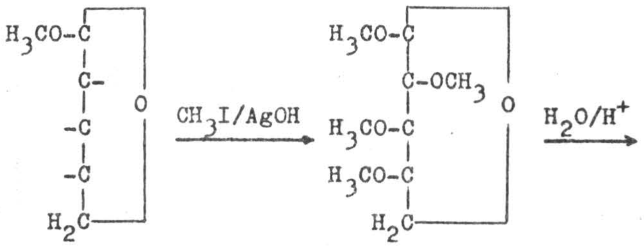


E

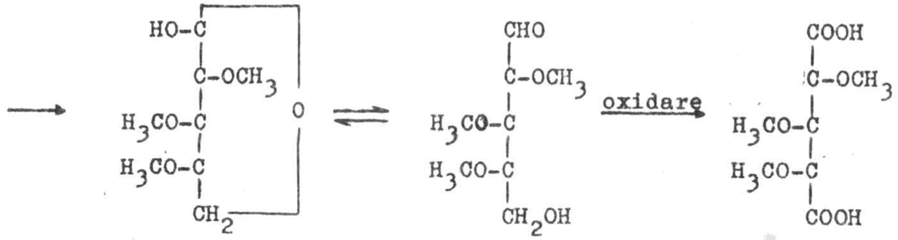
(+)Guloză

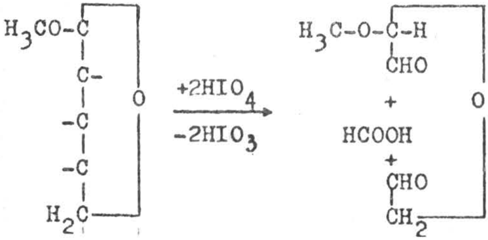
b) L(+)guloza

(48) a)



α-metil-L-arabinozida

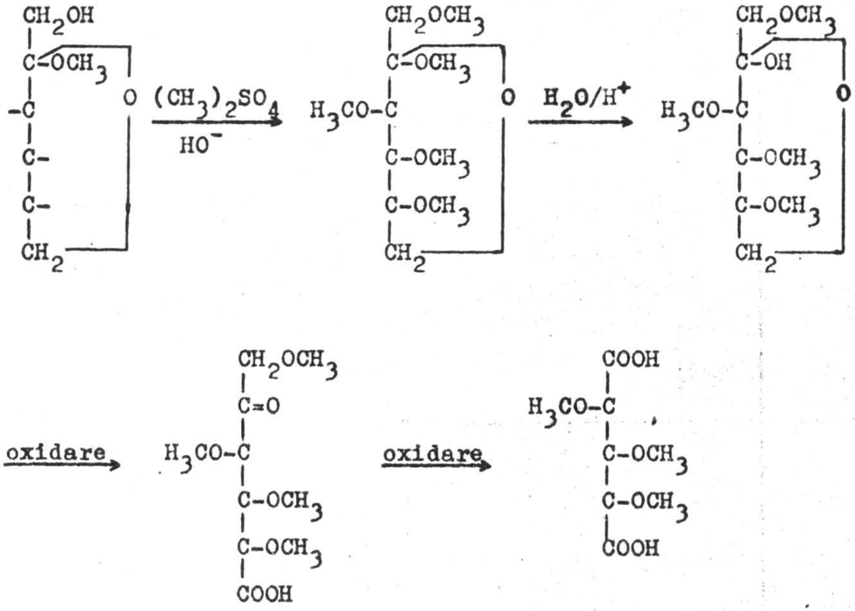




https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Și pentru β-metil-xilozida, obținerea unui acid trimetoxiglutaric indică existența ciclului piranozic

(49) a) ciclu piranozic



b) în relație de enantiomerie

(50) a) oxima D-glucozei

b) fenilhidrazona D-glucozei

c) D-glucitol

d) și f) acid D-gluconic

e) acid D-glucozaharic

g) 5 HCOOH + CH_2O

h) pentaacetil D-glucopiranoză

i) metil-D-glucopiranozidă

j) pentametil D-glucopiranoză

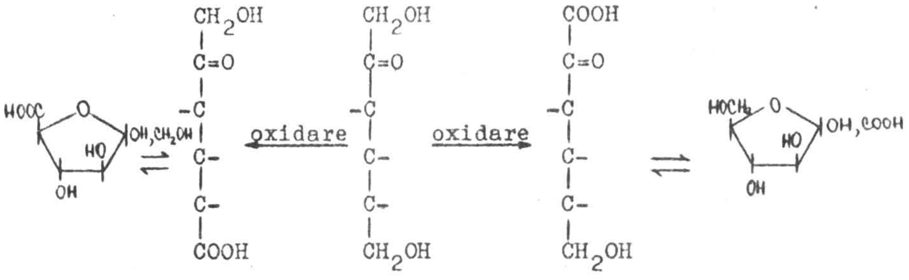
k) D-fructoză

l) 1,2-ciclohexiliden-D-glucopiranoză

m) 6-desoxi-D-glucoză

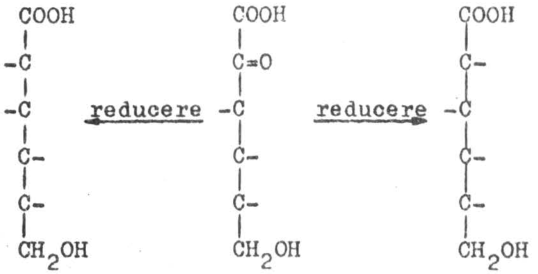
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(51) a)

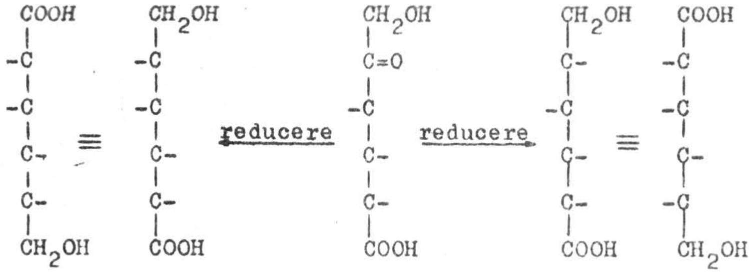


B D-fructoza A

b)



acid D-manonic A acid D-gluconic



Acid D-manonic B acid L-gulonic

(52) A poate fi D- sau L-riboza

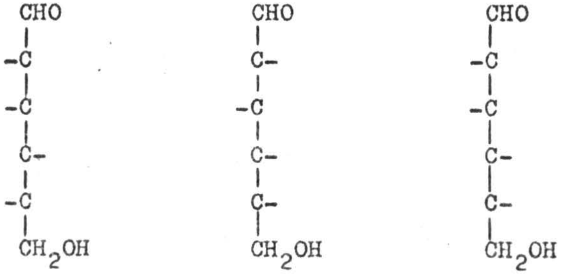
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(53) a) Ciclohexena conduce la un cis-diol în reacţia cu soluţia de $KMnO_4$ şi la un trans-diol în reacţia cu acidul **peracetic**. Va creşte **conductivitatea** soluţiei de acid boric doar cis-diolul (cis-1,2-ciclohexandiolul)

b) metil-D-xilopiranozida

c) In α-D-glucopiranoză, datorită orientării cis a grupelor hidroxil de la C_1 şi C_2, **conductivitatea** va creşte ca urmare a formării acidului complex. Prin anomerizarea $\alpha \rightleftharpoons \beta$, **conductivitatea** va descreşte până la atingerea unei valori de echilibru

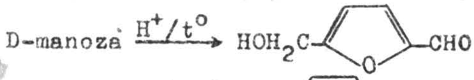
(55)

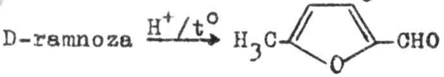


A B C

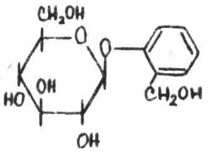
L-guloza D-glucoza D-manoza

(56) D-fructoza

(57) g) 

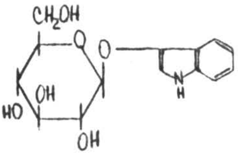
h) 

(61) b)

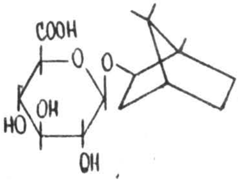


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

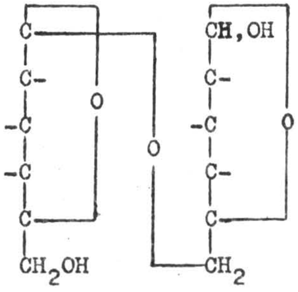
(62)

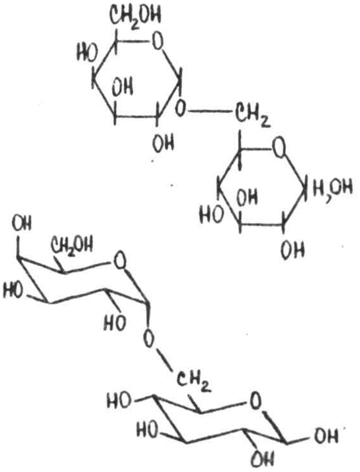


(63)



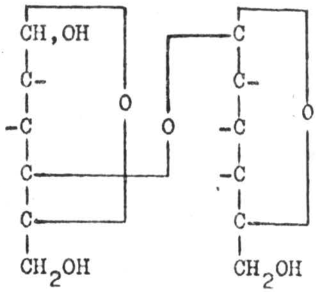
(67)

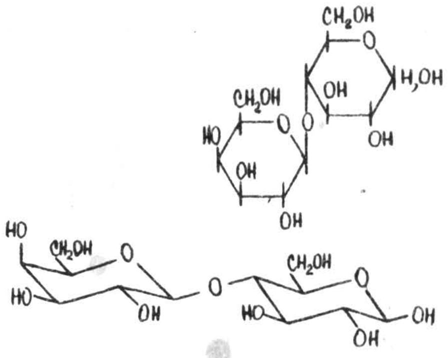




6-(α-D-galactopiranozil)-
-D-glucopiranoză

(68)



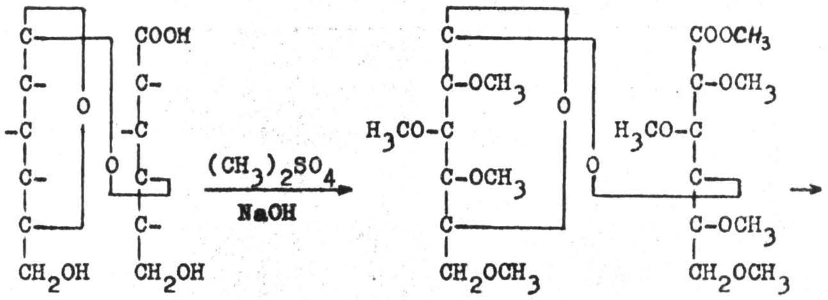


4-(β-D-galactopiranozil)-D-glucopiranoză

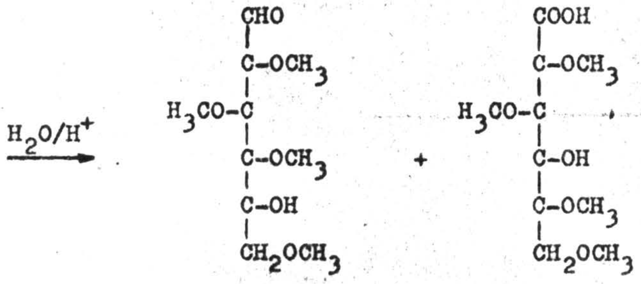
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(69) a) D-glucoză + D-fructoză

b)

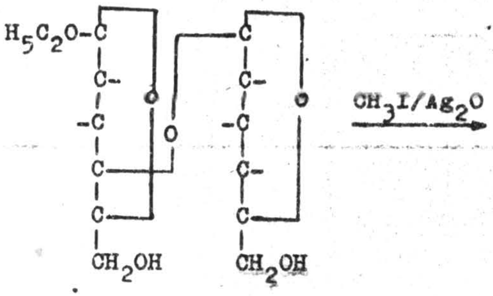


A B



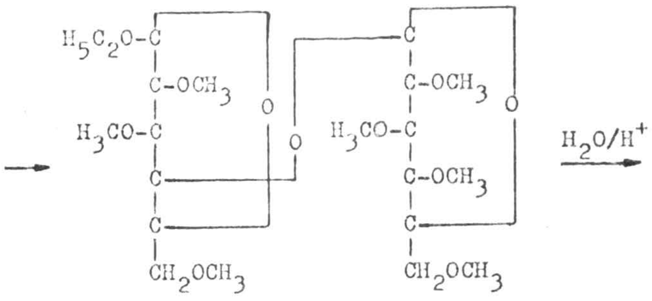
C D

c)

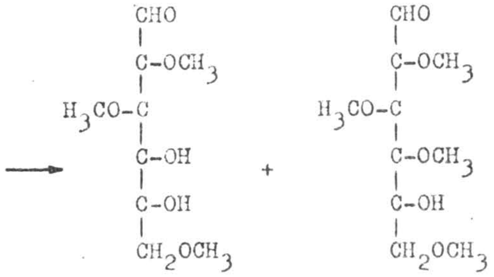


E

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

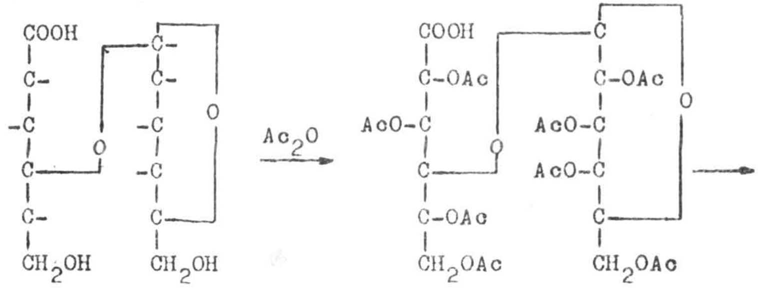


F

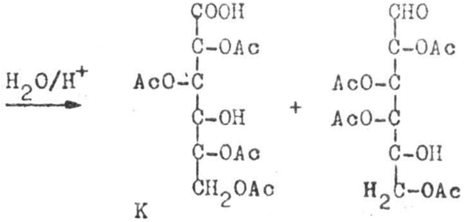


I J

d)



G H



K L

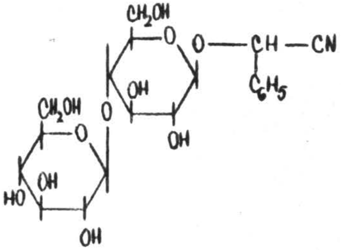
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(70) a) 4-(β-D-**glucuronopiranozil**)-D-**glucopiranoză**

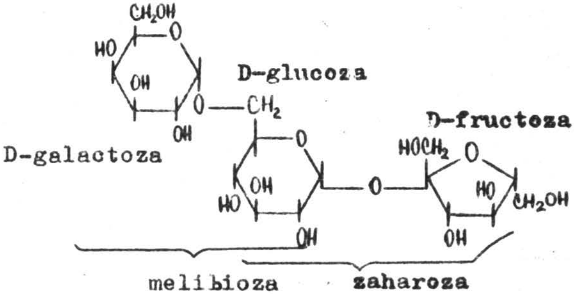
c) prezintă mutarotaţie

d) acid D-glucuronic şi **acid D-gluconic**

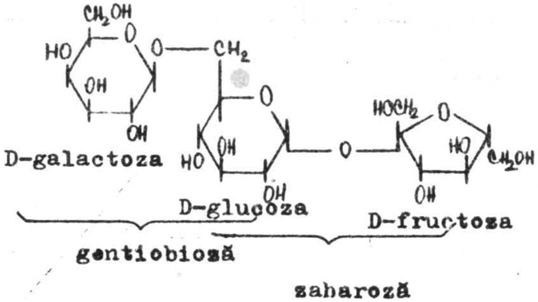
(71)



(72)



(73)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(78) a) reacţia Fehling

b) reacţia Selivanov

c) reacţia cu soluţie I_2/KI

(79) a) hidroliza zaharozei

b) hidroliza celulozei până la D-glucoză

c) glicogen

d) soluţie de zaharoză care nu mai cristalizează (în procesul de obţinre a zaharozei din sfecla de zahăr)

e) amiloză cu grad redus (< 100) de polimerizare

f) hidroliza substanţelor pectice din tulpină (prin acţiunea unor bacterii) şi separarea fibrelor de in

(80) c) acid D-glucuronic

(83) a) insolubilitatea celulozei în apă se explică prin numărul foarte mare de legături de hidrogen intramoleculare

b) datorită acetilării orientarea paralelă a macromoleculelor de celuloză este distrusă, numărul legăturilor de hidrogen este drastic redus, astfel că moleculele de apă pot pătrunde printre lanţurile de celuloză constatându-se o mărire a solubilităţii

c) triacetatul de celuloză se caracterizează printr-un grad înaintat de orientare regulată dar neavând posibilitatea de a forma legături de hidrogen, ci doar legături van der Waals se va solubiliza într-un solvent capabil de astfel de interacţiuni cum este cloroformul

d) diacetatul de celuloză, care posedă atât grupe hidroxil cât şi grupe acetat, va putea forma atât legături de hidrogen cât şi legături van der Waals şi se va solubiliza bine în acetonă, solvent capabil să participe la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

astfel de interacţiuni

(84) a) Solubilitatea ridicată a colodiului într-un amestec de alcool şi eter se explică prin faptul că eterul solvatează grupele $-NO_2$ iar alcoolul grupele -OH

b) da, colodiul se dizolvă bine în celosolv

(88) c) 1 mol celuloză $\xrightarrow{HIO_4}$ 3 moli HCOOH

$$\frac{0{,}0027 \text{ milimoli HCOOH}}{3} = 0{,}0009 \text{ milimoli celuloză}$$

$$\frac{203}{0{,}0009} = 225555{,}55 = \text{G.M. celuloză}$$

dacă 162 reprezintă G.M. a unui rest de D-glucoză

$$\frac{225.555{,}55}{162} = 1392, \; n = 1392 \text{ resturi de D-glucoză}$$

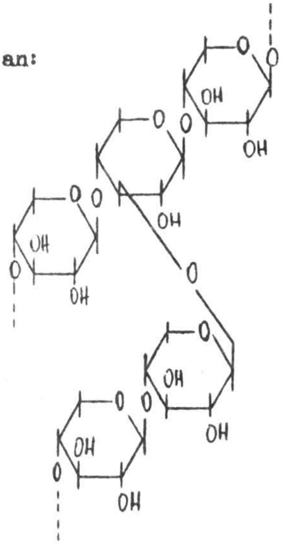
(89) a) n = 474 resturi de D-glucoză

b) Determinarea G.M. prin metoda oxidării cu HIO_4 se poate aplica doar poliglucidelor având structura filiformă

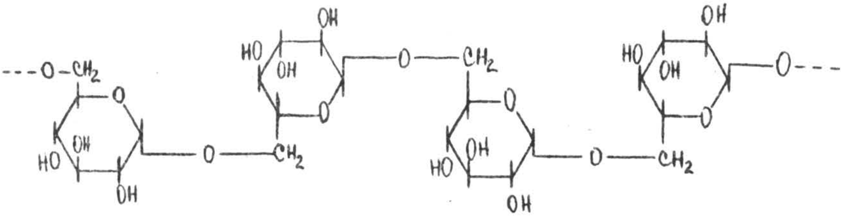
c) In cazul amilopectinei şi glicogenului care posedă structură ramificată, G.M. se determină prin „metoda grupărilor marginale" bazată pe metilare totală şi analiza produşilor obţinuţi după hidroliză.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

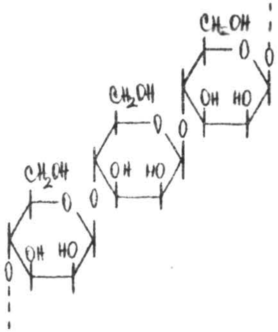
(90) **Fragment de xilan:**



(91) **Fragment de dextran:**

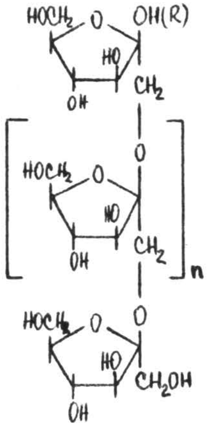


(92) **Fragment de manan:**

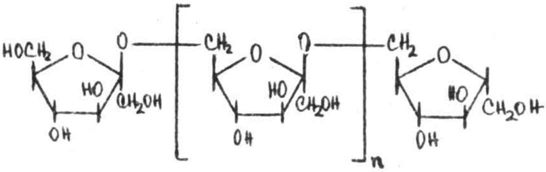


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

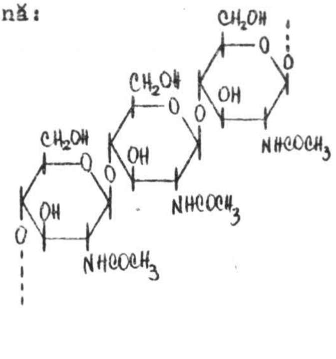
(93) a) Inulina



b) Levan

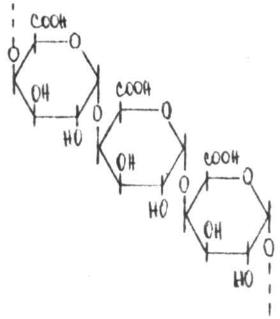


(94) Fragment de chitină:

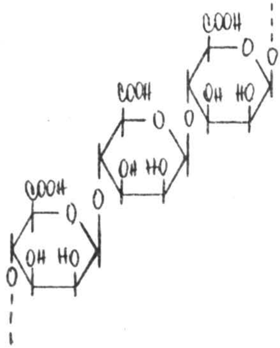


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

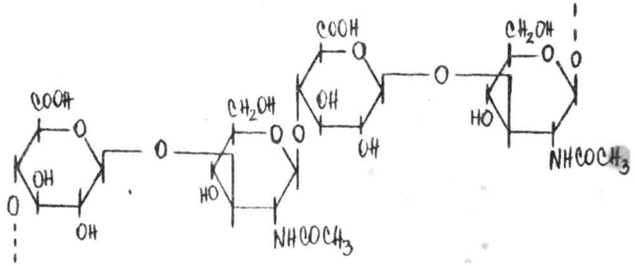
(95) a) Acidul pectic - fragment -



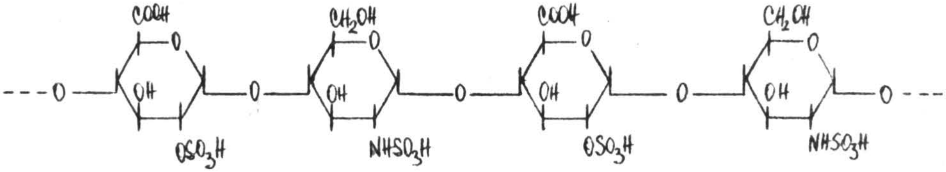
b) Acidul alginic - fragment -



(96) Acidul hialuronic - fragment -



(97) Heparina - fragment -



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RASPUNSURI - AMINO-ACIZI

(2) a) H_2N-CH_2-COOH — acid amino-acetic

b) $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$ — acid α-amino-izovalerianic

c) $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — acid α-amino-izocapronic

d) $CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$ — acid α-amino-β-hidroxi-propionic

e) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$ — acid α-amino-β-metil-valerianic

f) $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — acid α-amino-succinic

g) $H_2N-C(=O)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — amida acidului aspartic

h) $CH_2(S-CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — acidul α-amino-γ-metilmercapto-butiric

i) $H_2N-C(=NH)-NH-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$ — acid α-amino-δ-guanidil-valerianic

j) $H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$ — acid α,ε-diamino-capronic

(3) a) acidul γ-amino-butiric

b) acidul γ-hidroxi-α-amino-butiric

c) acidul α,δ-diamino-valerianic

d) acidul γ-mercapto-α-amino-butiric

(4) a) Pentru formula moleculară $C_5H_{11}O_2N$ pot exista următorii amino-acizi, izomeri de poziţie, cu catenă lineară

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$H_3C-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ (I)

acidul α-amino-valerianic

$CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-COOH$ (II)

acidul β-amino-valerianic

$CH_3-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COOH$ (III)

acidul γ-amino-valerianic

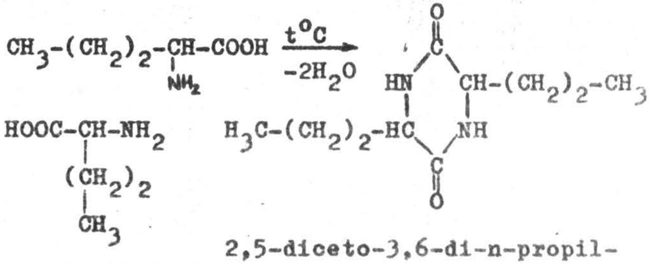
$CH_2(NH_2)-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ (IV)

acidul δ-amino-valerianic

b) izomerii notaţi cu I, II şi III prezintă izomerie optică având un atom de carbon chiral (cel de care este legată grupa $-NH_2$)

c) deosebirea izomerilor de poziţie, în cazul amino-acizilor, se realizează prin comportarea la încălzire:

izomerul α:

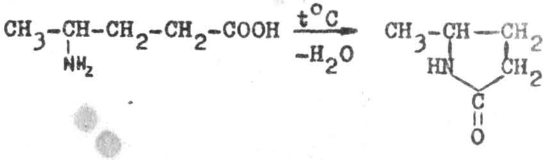


2,5-diceto-3,6-di-n-propil-piperazină

izomerul β: $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-COOH \xrightarrow[-NH_3]{t^oC} H_3C-CH_2-CH{=}CH-COOH$

acidul 2-pentenoic

izomerul γ:



γ- lactamă

izomerul δ: ⟶ δ-lactamă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(5) a)

familia D　　　familia L

b)

Configurație relativă: familia L　　　familia L

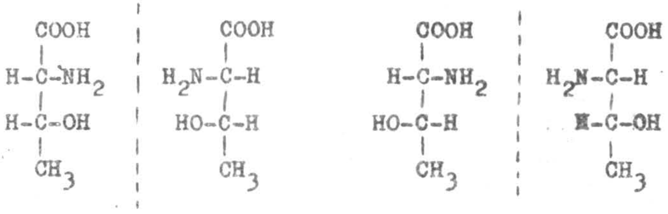
Configurație absolută:　S　　　R

$-NH_2 > -COOH > -CH_2OH$; $-NH_2 > -CH_2SH > -COOH$

c) **L-serina**
acid L-α-amino-β-hidroxi-propionic

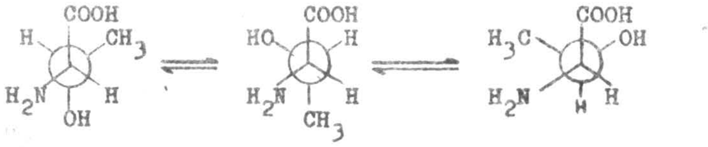
L-cisteina
acid L-α-amino-β-mercapto-propionic

(6) a) $H_3C-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$　　2^2 = **4 izomeri sterici, toți optic activi**



eritro　　　treo

b)



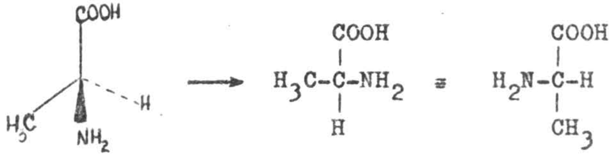
treo, L, este forma naturală

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) treo (familia D): 2R, 3S

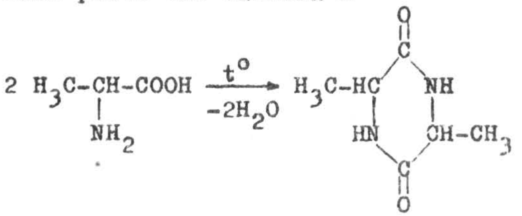
(7) a) $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$ prioritatea substituenţilor este:

$-NH_2 > -COOH > -CH_3 > -H$

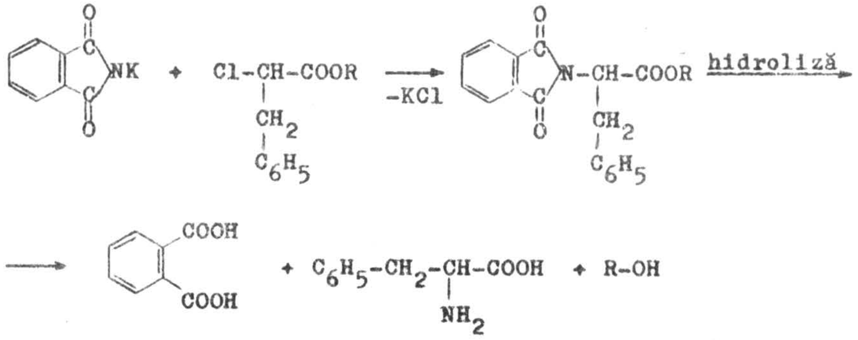


formula perspectivică formula de proiecţie

b) face parte din familia L

c) 

2,5-diceto-3,6-dimetil-piperazina

(8) a) 

b) $C_6H_5-CH_2-CHO + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5-CH_2-CH{=}NH \xrightarrow{+HCN}$

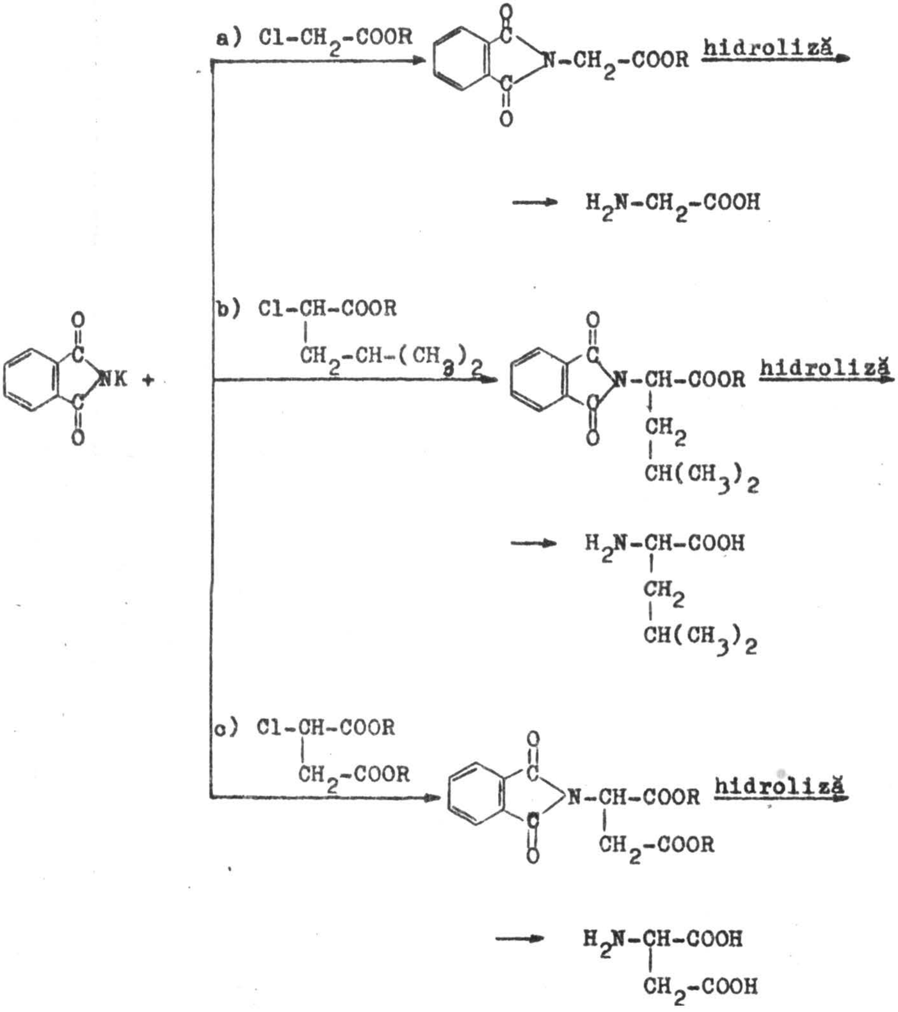
$\longrightarrow C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CN \xrightarrow[-NH_3]{\text{hidroliză}} C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) $(ROOC)_2\overset{\overset{\large NH-COCH_3}{|}}{\underset{\underset{\large Na^+}{}}{C}}{}^{-} + Cl-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow[-NaCl]{} C_6H_5-CH_2-\overset{\overset{\large NH-COCH_3}{|}}{C}(COOR)_2 \longrightarrow$

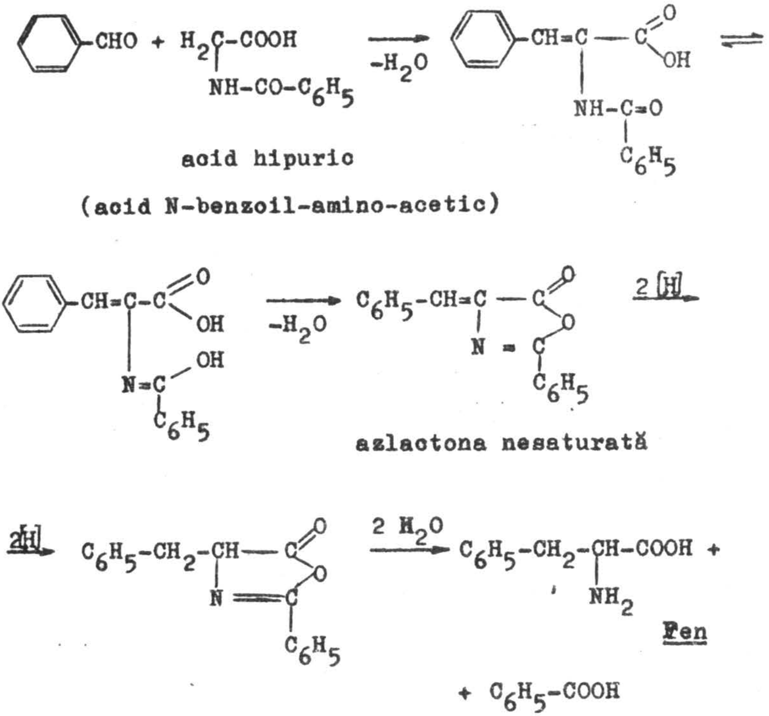
$$\xrightarrow[\text{b) decarboxilare}]{\text{a) hidroliză}} C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{\large NH_2}{|}}{CH}-COOH$$

(9)

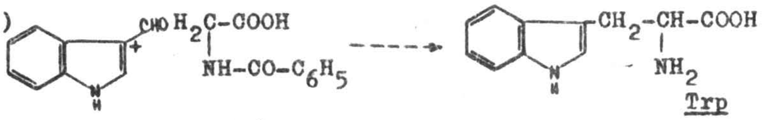


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

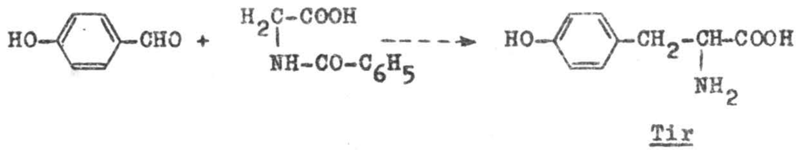
(10) I a)



b)



c)



II Prin metoda azlactonei amino-acidul se obţine sub formă de amestec racemic; aceasta se explică prin aceea că legătura dublă >C=C< din azlactona nesaturată prezintă „feţe enantiotopice" şi în urma hidrogenării se obţin în proporţii egale cei doi enantiomeri.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(11) I $(EtOOC)_2CH_2 \xrightarrow{NaNO_2/HCl} (EtOOC)_2CH{-}N{=}O \rightleftharpoons (EtOOC)_2C{=}N{-}OH$ (X)

$\xrightarrow{\text{reducere}} (EtOOC)_2C\langle{}^{NH_2}_{H} \xrightarrow[-CH_3COOH]{+(CH_3CO)_2O} (EtOOC)_2C\langle{}^{NH-CO-CH_3}_{H}$

(Y) (Z)

$\xrightarrow[-EtOH]{+EtONa} (EtOOC)_2\overset{-}{C}\langle{}^{NH-COCH_3}_{Na^+}$

(V)

II a) $(CH_3)_2CHCH_2Cl + {}^+Na^-\overset{NHCOCH_3}{C}(COOR)_2 \xrightarrow{-NaCl}$

$\longrightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}\overset{NHCOCH_3}{\overset{|}{C}}(COOR)_2 \xrightarrow[b)\ -CO_2]{a)\text{hidroliză}}$

$\longrightarrow (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}COOH$

b) $NC{-}CH{=}CH_2 + {}^+Na^-\overset{NHCOCH_3}{\overset{|}{C}}(COOR)_2 \xrightarrow{\text{adiție}} NC{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{NHCOCH_3}{\overset{|}{C}}(COOR)_2 \rightarrow$

$\xrightarrow[b)\text{decarboxilare}]{a)\text{hidroliză}} HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}COOH$

sau

$\underset{H}{\overset{O}{}}\!\!>C{-}CH{=}CH_2 + Na^{+-}\overset{NHCOCH_3}{\overset{|}{C}}(COOR)_2 \longrightarrow OHC{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{NHCOCH_3}{\overset{|}{C}}(COOR)_2 \longrightarrow$

$\xrightarrow[\substack{b)\ \text{hidroliză}\\ c)\ \text{decarboxilare}}]{a)\ KMnO_4} HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}COOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) $CH_2O + H{-}\underset{}{\overset{NHCOCH_3}{C}}(COOR)_2 \longrightarrow HO{-}CH_2{-}\overset{NHCOCH_3}{C}(COOR)_2 \xrightarrow[\text{b) decarboxilare}]{\text{a) hidroliză}}$

$\longrightarrow HO{-}CH_2{-}\overset{NH_2}{CH}{-}COOH$

(12) I Metoda Strecker constă din tratarea aldehidelor cu amoniac şi acid cianhidric (practic cu cianură de sodiu şi clorură de amoniu). Reacţiile chimice ce au loc sunt:

$$R{-}C\overset{O}{\underset{H}{\lessdot}} + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} R{-}CH{=}NH \xrightarrow{HCN} R{-}\underset{NH_2}{CH}{-}CN \xrightarrow[-NH_3]{\text{hidroliză}} R{-}\underset{NH_2}{CH}{-}COOH$$

II Utilizând metoda Strecker pentru obţinerea

a) alaninei se porneşte de la $CH_3{-}CHO$

b) fenilalaninei se porneşte de la $C_6H_5{-}CH_2{-}CHO$

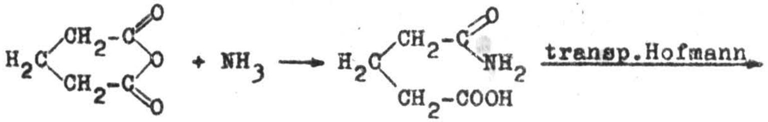
c) valinei se porneşte de la $H_3C{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CHO$

(13) a) $C_6H_5COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5{-}COCl \xrightarrow{\text{glicină}} C_6H_5{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}NH{-}CH_2{-}COOH$

b) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{\text{oxidare}} CH_3CH_2CHO \xrightarrow[\text{b) hidroliză}]{\text{a) } NH_3 + HCN}$

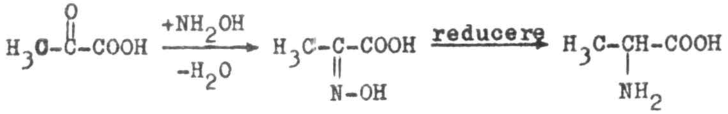
$\longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}\underset{NH_2}{CH}{-}COOH$

c) $CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{HCl} Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow[\text{b) hidroliză}]{\text{a) } NH_3} H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$

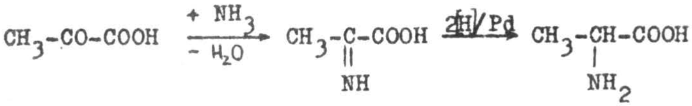
d) 

$\longrightarrow H_2N{-}(CH_2)_3{-}COOH$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

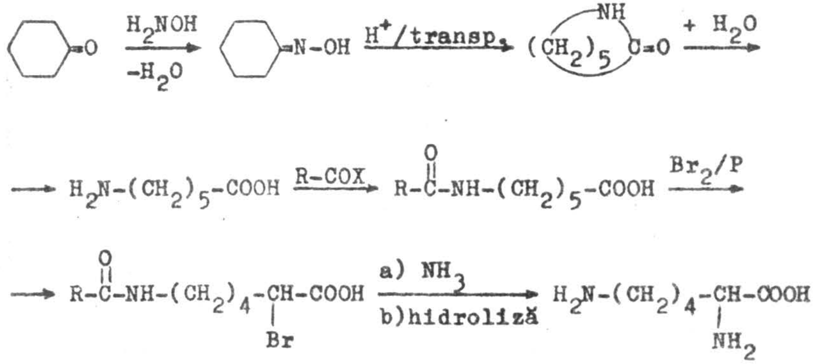
e) 

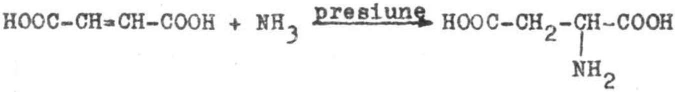
sau

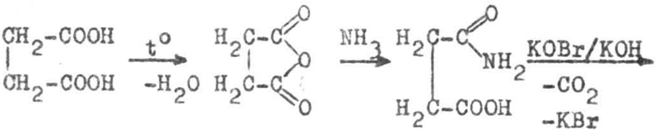


f) $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{+H^+/t^o} CH_2=CH_2 \xrightarrow{O_3} 2\ CH_2O$

$CH_2O \xrightarrow{NH_3/HCN} H_2N-CH_2-COOH$

g) 

h) 

i) 

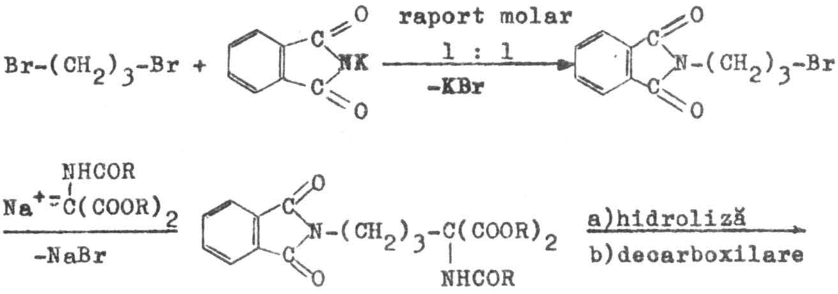
$H_2N-CH_2-CH_2-COOH$

sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HOCl} \underset{OH}{CH_2}-\underset{Cl}{CH_2} \xrightarrow[-KCl]{KCN} \underset{OH}{CH_2}-\underset{CN}{CH_2} \xrightarrow[-H_2O]{HBr/t^o} \underset{Br}{CH_2}-\underset{CN}{CH_2} \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[b)\,hidroliză]{a)\ NH_3} H_2N-CH_2-CH_2-COOH$$

j) 

$$\longrightarrow H_2N-(CH_2)_3-\underset{NH_2}{CH}-COOH$$

k) $CH_2{=}CH-CHO + CH_3-SH \longrightarrow CH_3-S-CH_2-CH_2-CHO \xrightarrow{NH_3/HCN}$

$$\longrightarrow CH_3-S-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$$

sau

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + H_2S \longrightarrow HS-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{(CH_3O)_2SO_2}$$

$$\longrightarrow CH_3-S-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3-S-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{Na^+\,{}^-\overset{NHCOR}{C}(COOR)_2}$$

$$\longrightarrow CH_3-S-CH_2-CH_2-\overset{NHCOR}{C}(COOR)_2 \xrightarrow[b)\,decarbox.]{a)\,hidroliză}$$

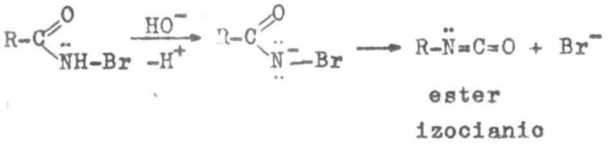
$$\longrightarrow CH_3-S-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(14) a) Transpoziţia Hofmann a amidelor este bine cunoscută şi poate fi formulată astfel:

$$R-CONH_2 + Br_2 + NaOH \longrightarrow R-CO-NHBr + NaBr + H_2O$$

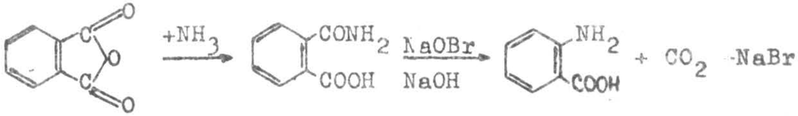
N-bromamida suferă o transpoziţie intramoleculară:



$$R-\ddot{N}=C=O + H_2O \longrightarrow R-NH_2 + CO_2$$

b) în exerciţiul nr. 13, transformările d şi i au loc prin transpoziţie Hofmann

c) Se porneşte de la anhidridă ftalică:



(15) a) Amino-acizii esenţiali sau indispensabili organismului sunt acei amino-acizi care nu sunt (nu pot fi) sintetizaţi de organism dar care sunt necesari pentru funcţionarea sa normală; amino-acizii esenţiali sunt procuraţi din hrană

b) $$R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + R'-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-COOH \xrightarrow{\text{transaminaze}} R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-COOH + R'-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

c) pH (punctul) izoelectric (pH_i) al unui amino-acid este acea concentraţie a ionilor de hidrogen la care acesta există în exclusivitate sub formă de amfion.

La pH_i, amino-acizii au solubilitate minimă şi nu migrează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

într-un câmp electric; aceste constatări experimentale servesc la determinarea valorii pH_i a unui amino-acid.

d) Prin capacitate de tamponare se înţelege variaţia minimă de pH la adăugare de acid sau de bază.

(16) a) $R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \rightleftharpoons R-\underset{^{+}NH_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$ structură amfionică (dipolară)

Argumentele experimentale pentru structura amfionică: solubilitate mare în apă; p.t. foarte ridicate (peste 250^oC) cu descompunere; valori mari ale constantei dielectrice şi a dipolmomentului

b) $R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-$ anion; $R-\underset{^{+}NH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ cation; $R-\underset{^{+}NH_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$ amfion

In stare solidă, amino-acizii se află ca amfioni.
In soluţie, amino-acizii se află sub cele trei forme în echilibru, predominând forma amfionică.

c) Valina se va găsi:

- în mediu acid, sub formă de cation: $(CH_3)_2CH-\underset{^{+}NH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

- în mediu bazic, sub formă de anion: $(CH_3)_2CH-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-$

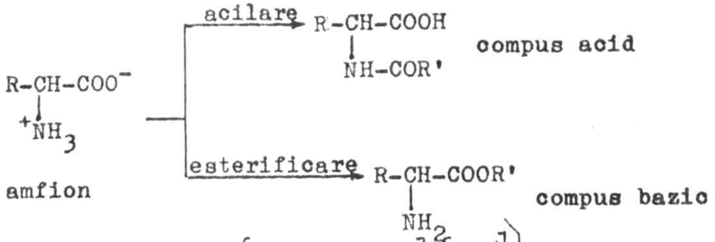
- la pH_i sub formă de amfion: $(CH_3)_2CH-\underset{^{+}NH_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$

(17) a) $H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_2N-CH_2-COO^- + H_3O^+$
(caracter acid)

$H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- + H_2O \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOH + HO^-$
(caracter bazic)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b)



c) $K_a = K_e\,[H_2O] = \dfrac{[H_2N-CHR-COO^-]\,[H_3O^+]}{[H_3N^+-CHR-COO^-]}$

d) $K_b = K_e\,[H_2O] = \dfrac{[H_3N^+-CHR-COOH]\,[HO^-]}{[H_3N^+-CHR-COO^-]}$

(c și d:) generalizând conform punctului a

(18) a) $pH_i \sim 6$ structura la pH_i: $(CH_3)_2CH-CH(^+NH_3)-COO^-$

b) $pH_i \sim 2-3$ structura la pH_i: $HOOC-CH_2-CH_2-CH(^+NH_3)-COO^-$

c) $pH_i \sim 9$ structura la pH_i: $H_3\overset{+}{N}-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COO^-$

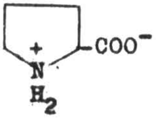
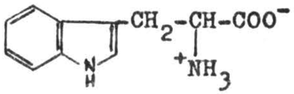
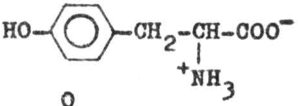
(19) a) amino-acizi, cu caracter acid, având radical cu sarcină negativă:

		pH_i
Asp:	$^-OOC-CH_2-CH(^+NH_3)-COO^-$	2,97
Glu:	$^-OOC-CH_2-CH_2-CH(^+NH_3)-COO^-$	3,22

b) amino-acizi neutri, având radical fără sarcină electrică:

Gli:	$H_3N^+-CH_2-COO^-$	5,97
Ala:	$CH_3-CH(^+NH_3)-COO^-$	6,02

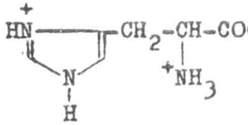
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

		pH_i
Val:	$(CH_3)_2CH-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,96
Leu:	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,98
Ileu:	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	6,02
Fen:	$C_6H_5-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,48
Pro:		6,30
Trip:		5,89
Met:	$H_3C-S-CH_2-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,74
Ser:	$HO-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,68
Tre:	$CH_3-CH(OH)-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,60
Tir:		5,66
Asn:	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,41
Gln:	$H_2N-C(=O)-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,65
Cis:	$HS-CH_2-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$	5,07

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) aminoacizi cu caracter bazic, având radical cu sarcină pozitivă: pH_i

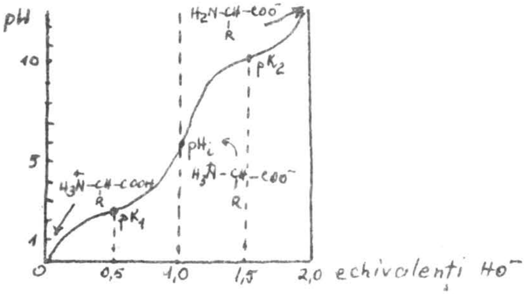
Lis: $H_3N^+-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ 9,74

His:  7,59

Arg: $H_2N-C(=NH_2^+)-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$ 10,76

(20) a) $H_3\overset{+}{N}-CH(R)-COOH + HO^- \rightleftharpoons H_3\overset{+}{N}-CH(R)-COO^- + H_2O$

$H_3\overset{+}{N}-CH(R)-COO^- + HO^- \rightleftharpoons H_2N-CH(R)-COO^- + H_2O$

b) 

c) Se observă, în reprezentarea grafică de la punctul b, că de o parte și de alta a punctelor de inflexiune (pK_1 și pK_2) există porțiuni destul de mari pe curbă unde are loc o variație minimă de pH la adăugare de bază.

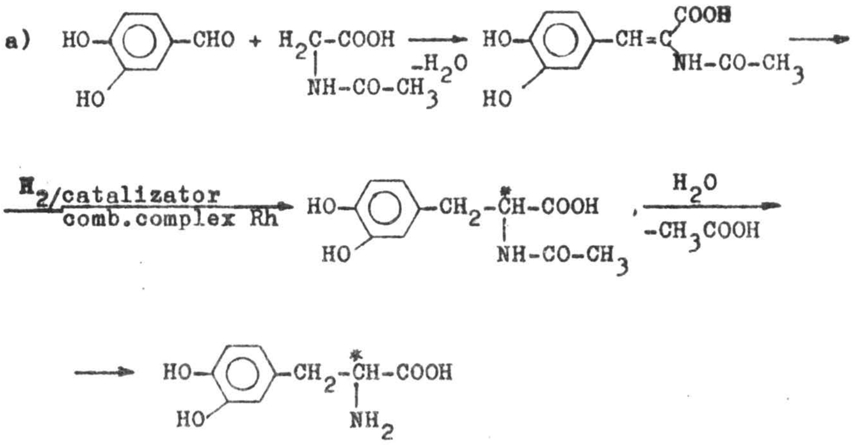
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(21) a) $CH_2{=}CH{-}CN \xrightarrow{CO,\ H_2} OHC{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow[-H_2O]{HCN,\ NH_3}$

$\longrightarrow NC{-}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow[-2NH_3]{4\ H_2O} HOOC{-}\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$

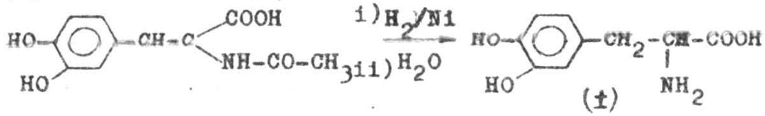
b) se obţine acid (±) glutamic deoarece în acest caz gruparea $-\underset{H}{\underset{|}{C}}{=}O$, prochirală, posedă feţe enantiotopice.

(22) a)



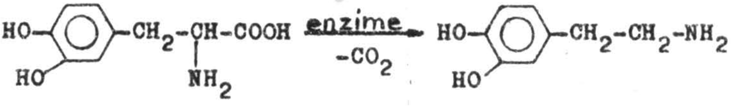
optic activ

b)



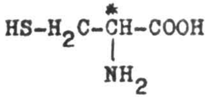
obţinerea în acest caz, a amino-acidului (±) sub formă de racemic, se explică prin natura enantiotopică a suprafeţelor legăturii duble.

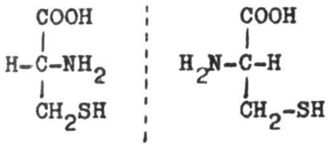
c)



DOPA Dopamina

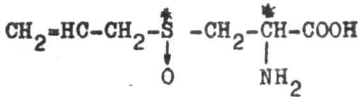
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

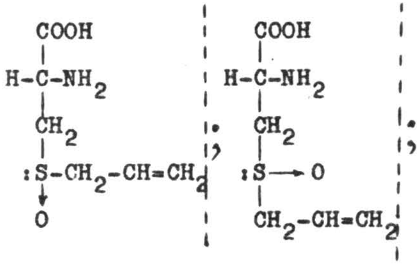
(23) a) 



$2^1 = 2$ stereoizomeri optic activi

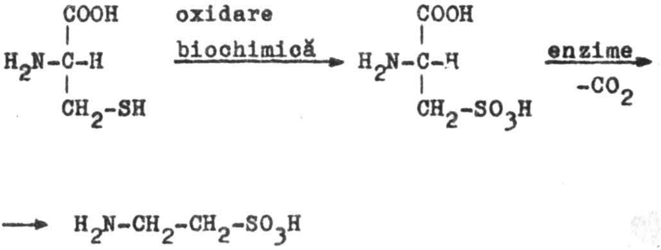
D-cisteina L-cisteina

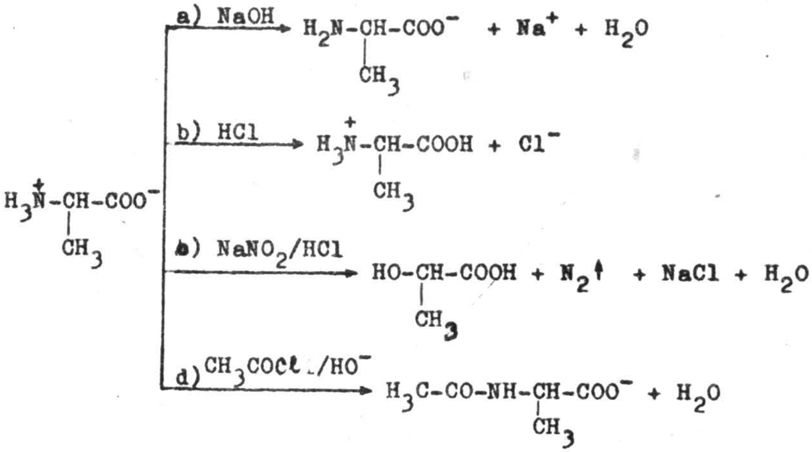
b) 

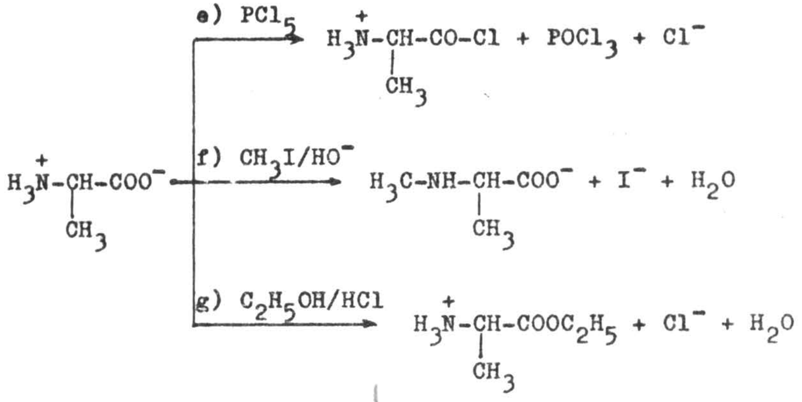


$2^2 = 4$ stereoizomeri optic activi

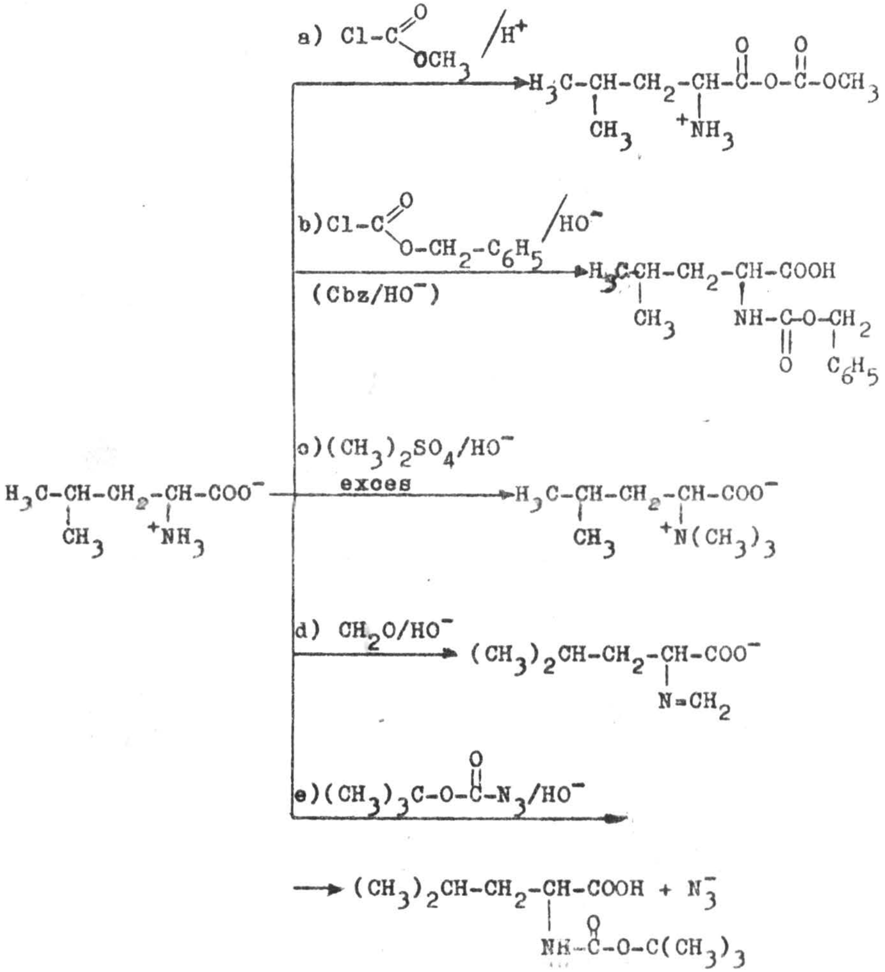
c) **cistina** are 3 stereoizomeri: 2 optic activi (care formează un racemic) şi o mezoformă.

d) 

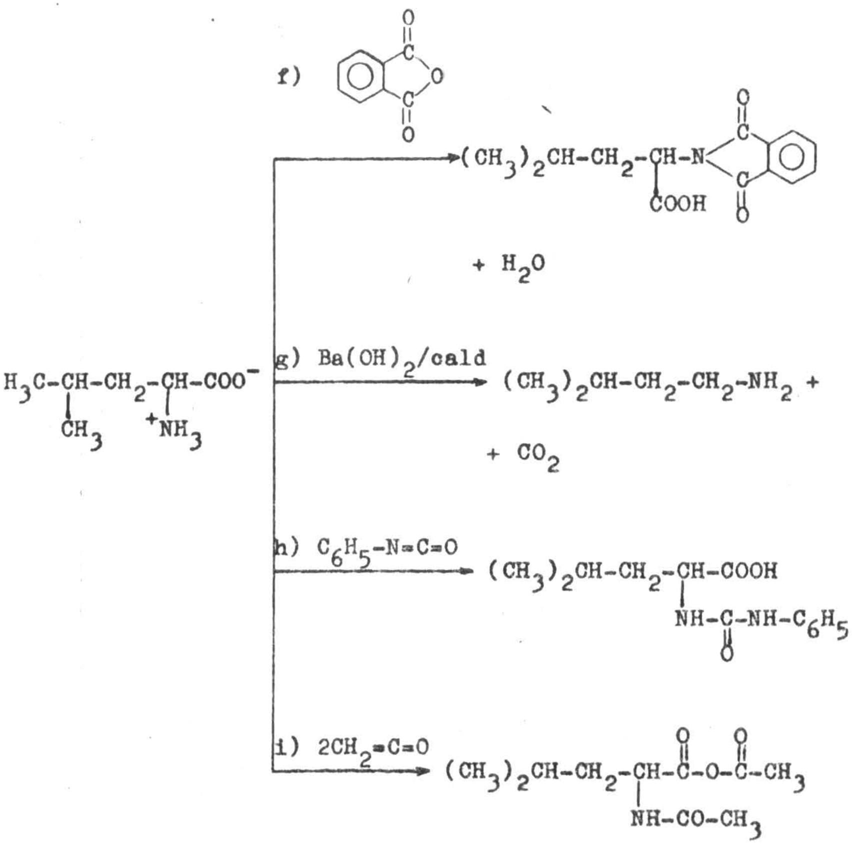
(24) 



(25)

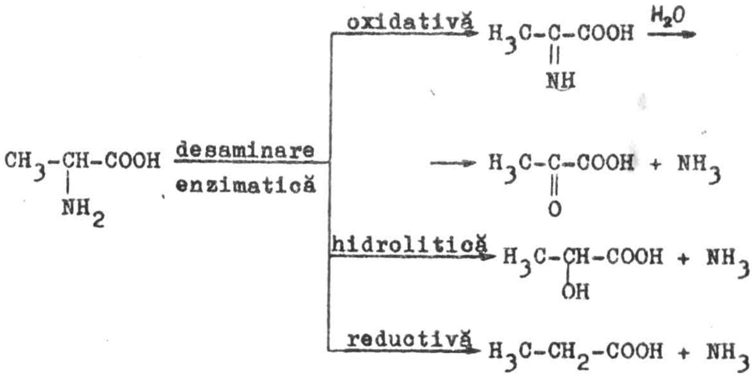


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



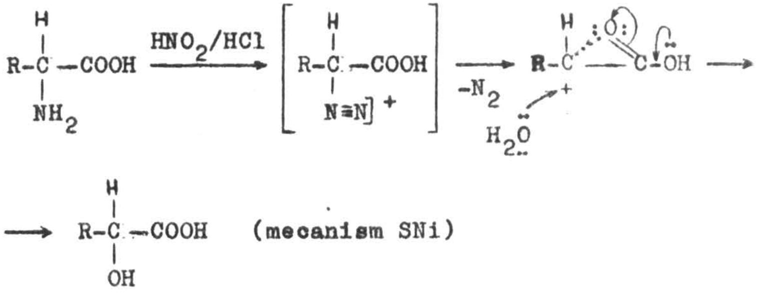
(26) a) $$CH_3-\underset{NH_2}{CH}-COOH \xrightarrow[-N_2\uparrow;\ -NaCl;\ -H_2O]{NaNO_2/HCl} CH_3-\underset{OH}{CH}-COOH$$

b)

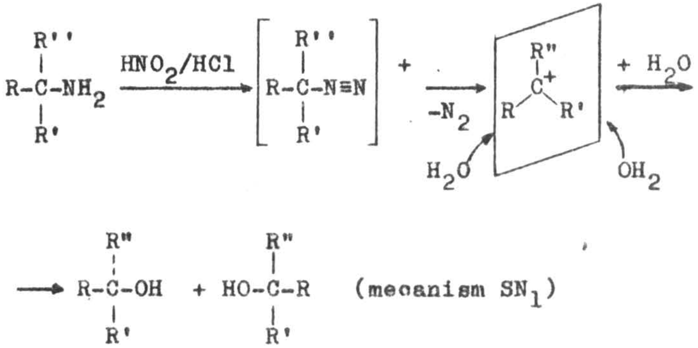


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

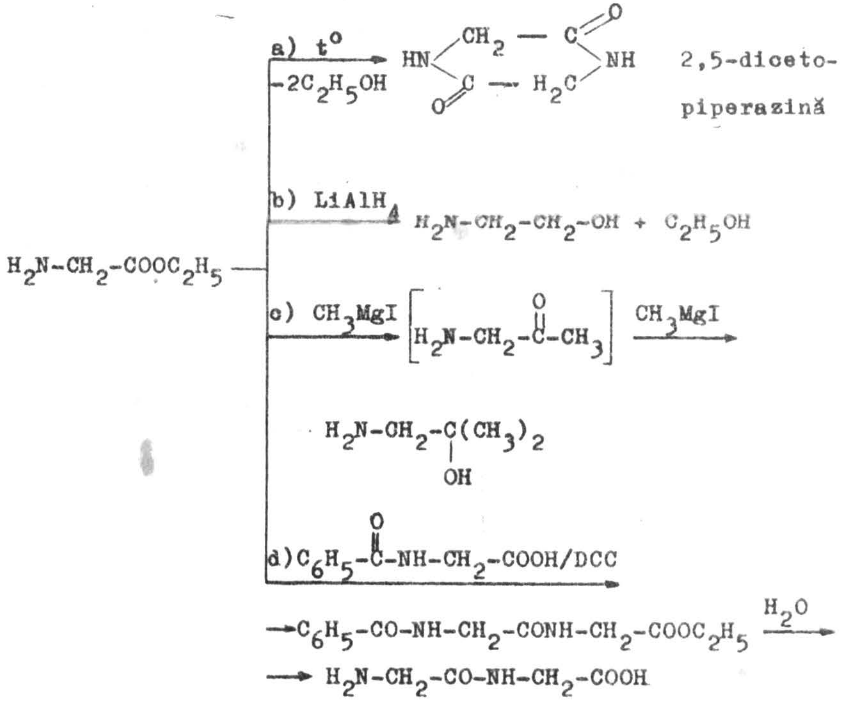
(27) a)


HNO2/HCl
-N2
(mecanism SNi)

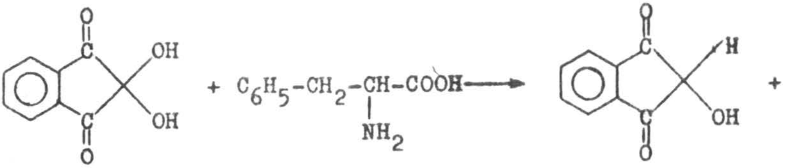
b)


HNO2/HCl
-N2
+ H2O
(mecanism SN1)

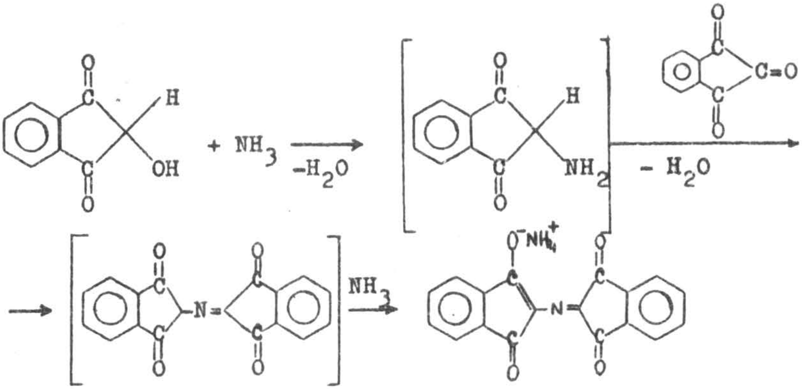
(28)


a) t°
-2C2H5OH
2,5-dicetopiperazină
b) LiAlH4
c) CH3MgI
d)

(29) a)

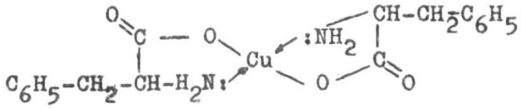


$+ C_6H_5-CH_2-CHO + NH_3 + CO_2$



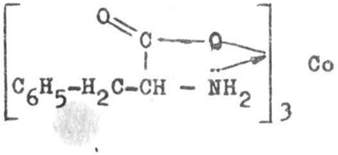
colorat în roşu-violet

b)



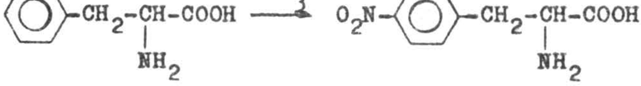
;

coloraţie albastră



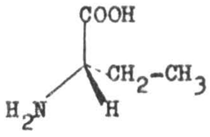
coloraţie roz

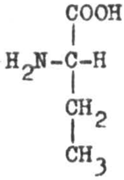
c)



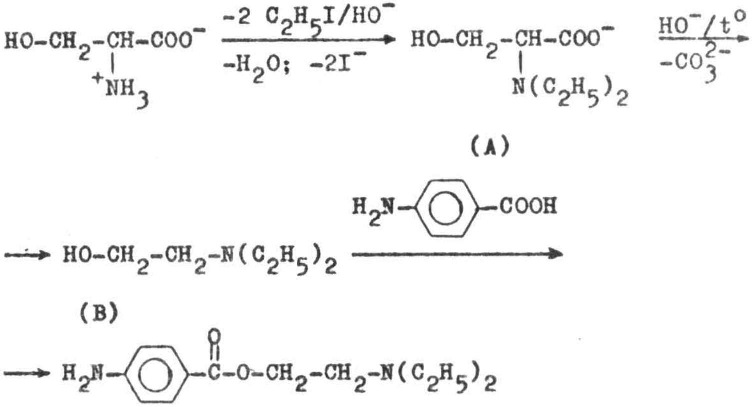
colorat în galben

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(30) a) 

b) 

c) familia L

(31) a) 

b) $H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- \xrightarrow{C_6H_5-CO-Cl} C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH$

acid hipuric

c) $HOOC-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} HOOC-CH_2-CH_2-NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{} HOOC-CH=CH_2$

(D) (E)

d) $HO-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} HO-CH_2-CH_2-NH_2$

(32) a) $HO-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-H_2O]{enzimă} CH_2=\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}-COOH \rightleftharpoons CH_3-\underset{NH}{\underset{\|}{C}}-COOH \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O}$

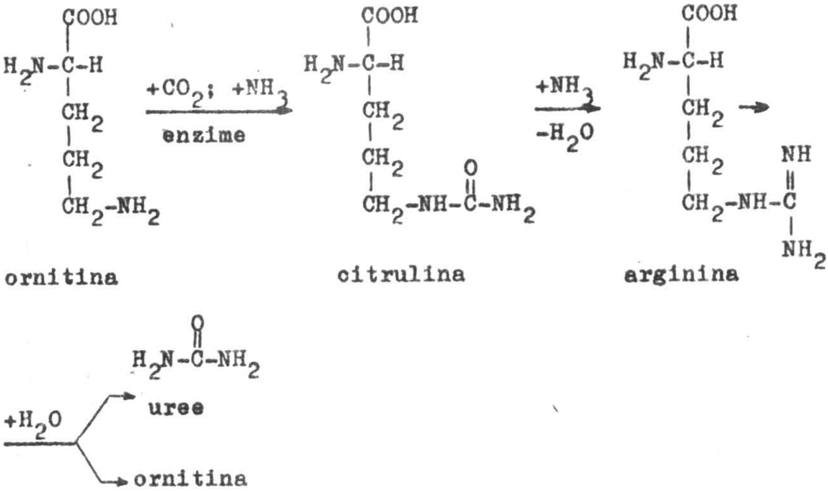
(A) (B)

$CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-COOH \xrightarrow{2H} CH_3-CHOH-COOH$

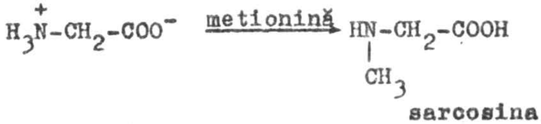
(C) acid lactic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

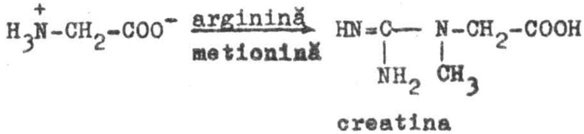
b)



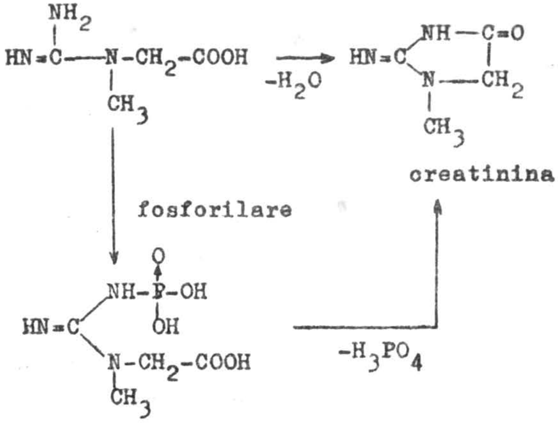
c)



d)



e)



fosfocreatină (acid creatin-fosforic)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(33) a) acidul aspartic suferă reacţie de diazotare cu eliminare de azot, transformându-se în acid malic.

b) fenilalanina, spre deosebire de N-acetil-fenilalanina, se solubilizează prin tratare cu o soluţie diluată de acid clorhidric.

c) treonina, spre deosebire de serină, dă reacţia iodoformului

d) cu ajutorul unui indicator se evidenţiează un pH bazic al soluţiei de α-aminoacetat de etil, spre deosebire de soluţia de valină care prezintă un pH neutru (pH 6)

(34) a) Asp (pH_i=2,97); Val (pH_i=6,02); His (pH_i=7,59);
La pH=7,59 histidina nu va migra, acidul aspartic şi valina (ambii ca anioni) vor migra spre anod, acidul aspartic mai repede ca valina.

b) Ala (pH_i=6,02); Fen (pH_i=5,48); Ser (pH_i=5,68)
La pH=5,68 serina nu va migra; fenilalanina va migra încet spre anod, iar alanina va migra încet spre catod

c) La pH=6,02 alanina nu va migra; fenilalanina şi serina vor migra spre anod, fenilalanina mai repede ca serina

(35) a) $GM_{amino-acid} = \frac{22400\ \ 0,445}{112} = 89$

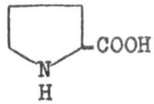
$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \quad GM = 89 = R + 13 + 14 + 45$$

$$R = 89-74 = 15$$

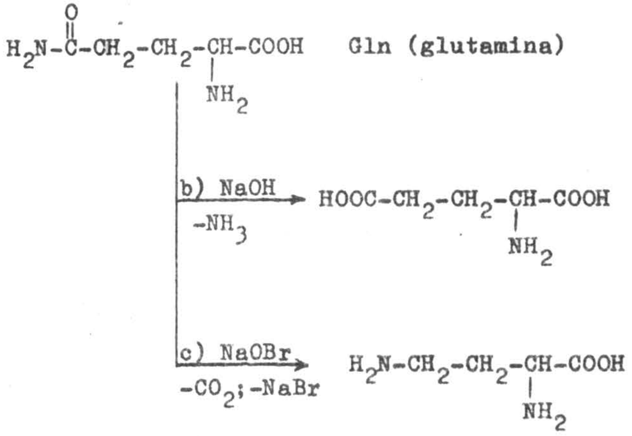
deci R este $-CH_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci A este $CH_3-CH(NH_2)-COOH$ Ala

b) B :  Pro

(36) Amino-acidul cu formula moleculară $C_5H_{10}O_3N_2$ care concordă cu datele problemei este



(37) H_2N-CH_2-COOH GM = 75; p.t.=262°C

$HO-CH_2-COOH$ GM = 76; p.t.= 80°C

Diferența dintre punctele de topire ale celor doi acizi, foarte apropiați ca greutate moleculară, se explică prin structura amfionică (dipolară) a glicocolului; $H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^-$ Valorile punctelor de topire caracteristice amino-acizilor, foarte ridicate comparativ cu ale altor compuși asemănători ca structură, constituie un argument pentru structura amfionică a acestora.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

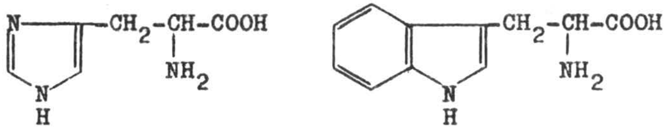
(38) a)

b) acid 2-pirolidin-carboxilic — acid 2-amino-4-hidroxi-pirolidin-carboxilic

Prolină — Hidroxiprolină

c) Pro — Hip

a)



b) acid α-amino-β-(4-imidazolil)-propionic — acid α-amino-β-(3-indolil)-propionic

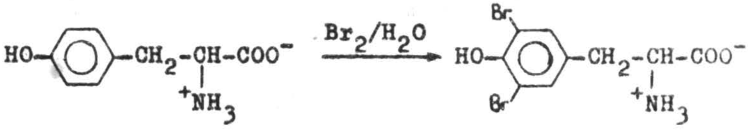
Histidina — Triptofan

c) His — Trp

(39) a) Datorită structurii amfionice, caracterul nucleofil al grupării amino dispare; pentru ca reacţia să aibă loc se adaugă bază până la reacţie alcalină;

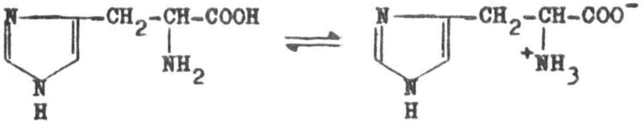
b) deoarece nu posedă grupare $-NH_2$

c)

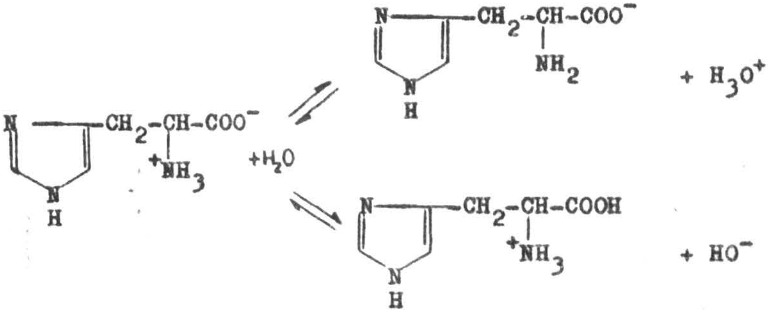


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(40) a)

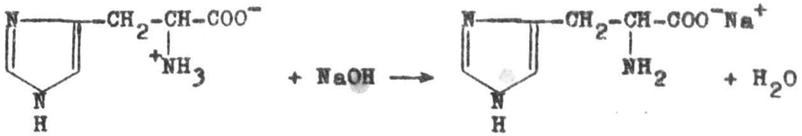


b)



c)

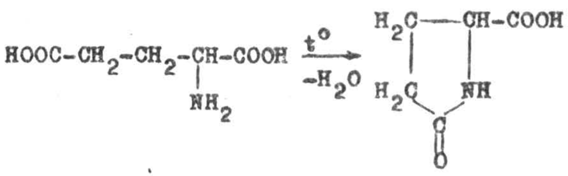
d)



(41) a) - 3); b) - 4); c) - 1); d) - 2)

(42)

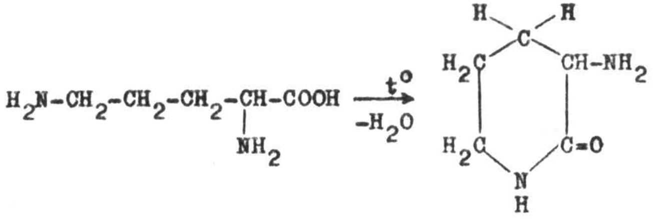
a)



acid piroglutamic

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b)



δ-lactamă

c) $H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH \xrightarrow[-CO_2]{enzime} H_2N-(CH_2)_4-NH_2$

(43) Valorile pH_i sunt aşa de diferite, datorită bazicităţii diferite a grupării ce conţine atomi de azot:

- gruparea guanidino $-NH-C(=NH)-NH_2$ este cea mai bazică
- în restul imidazolic, caracter bazic are doar atomul de azot ce conţine dubletul de electroni neparticipant într-un orbital sp^2, care determină o bazicitate mai redusă decât a grupării amino din lisină.

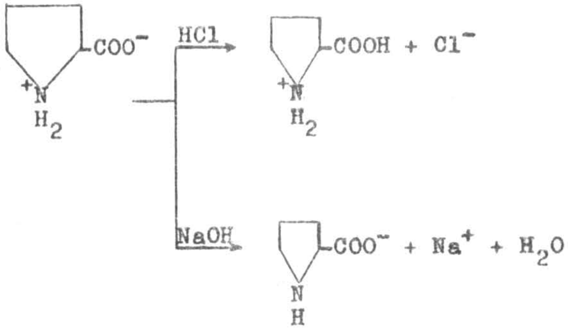
(44) DCC este un reactiv folosit curent în sinteza peptidelor (sau în reacţia de acilare a aminelor) deoarece produce în acelaşi timp activarea grupării carboxil şi eliminarea de apă.

(45) Soluţia obţinută va fi: a) acidă; b) aproape neutră; c) aproape neutră; d) bazică; e) aproape neutră

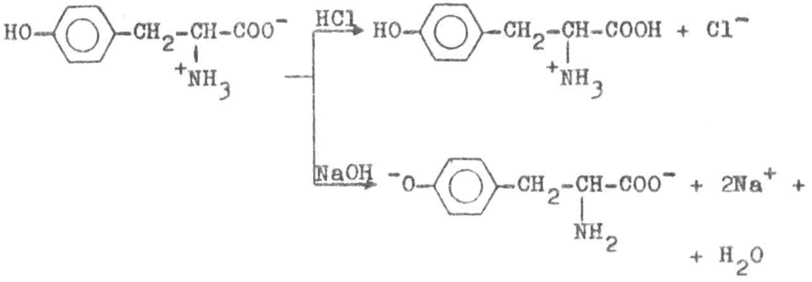
(46) a) $HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COO^-Na^+$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b)



c)

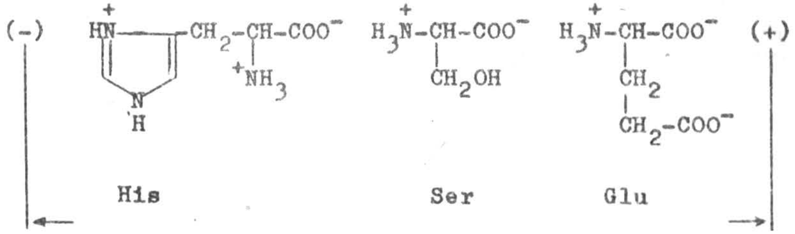


(47) Se foloseşte un pH = 5,7 (pH_i al serinei) când se va constata că:

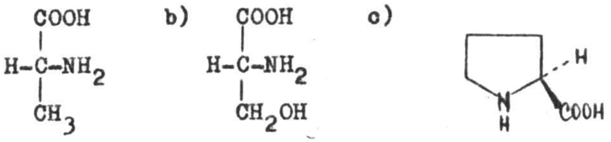
- serina nu migrează
- histidina (pH_i = 7,6) va migra spre catod
- acidul glutamic (pH_i = 3,2) va migra spre anod

La pH = 5,7 amino-acizii din amestec se găsesc sub forma:

Catod Anod

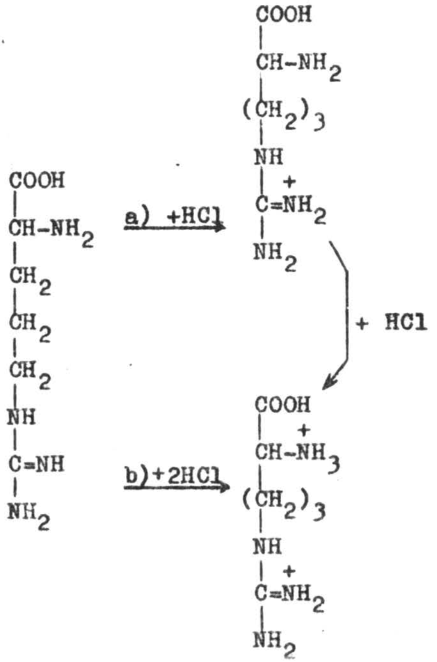


(48) a) b) c)



R-alanina R-serina S-prolina

(49)



c) $R\text{-}NH\text{-}C(=NH)\text{-}NH_2 \xrightarrow{+H^+} R\text{-}NH\text{-}C(=\overset{+}{N}H_2)\text{-}NH_2 \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}C(NH_2)=\overset{+}{N}H_2 \longrightarrow R\text{-}\overset{+}{N}H=C(NH_2)\text{-}NH_2$

(50) a) $(CH_3)_3\overset{+}{N}\text{-}CH_2\text{-}COO^- \xrightarrow{HCl} [(CH_3)_3\overset{+}{N}\text{-}CH_2\text{-}COOH]\ Cl^-$

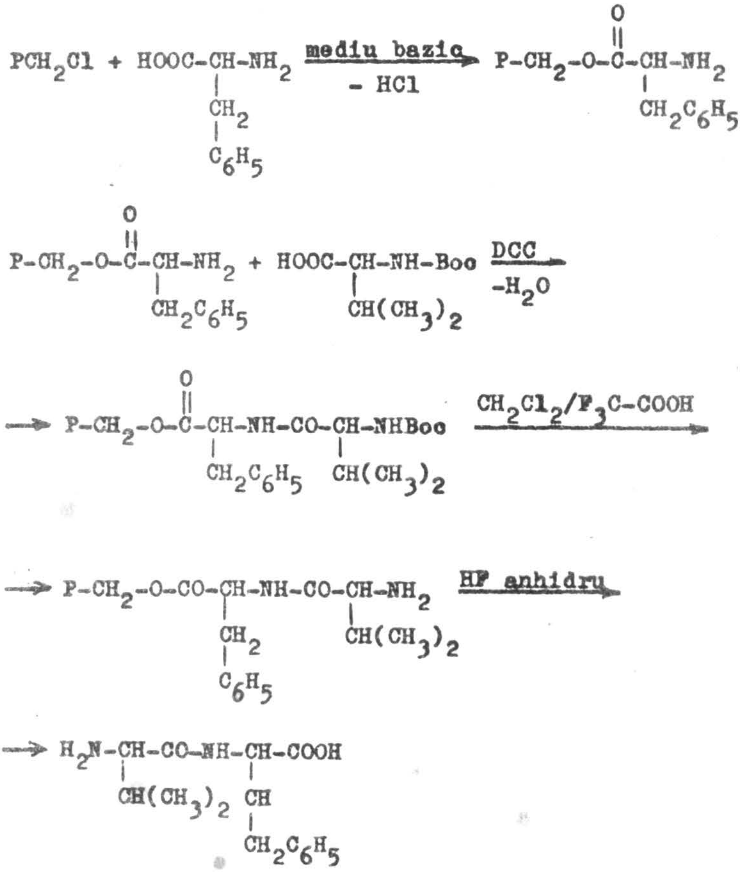
b) $H_3\overset{+}{N}\text{-}CH_2\text{-}COO^- \xrightarrow{CH_3I\ \text{exces}/\ HO^-} (CH_3)_3\overset{+}{N}\text{-}CH_2\text{-}COO^-$

$Cl\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{N(CH_3)_3} (CH_3)_3\overset{+}{N}\text{-}CH_2\text{-}COO^- + HCl$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

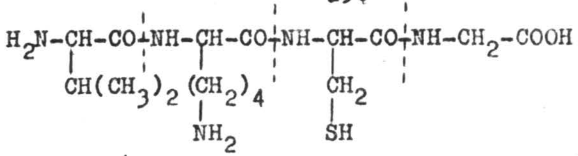
RASPUNSURI - PEPTIDE, PROTEINE

(4) a)



(6) a)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) 

amino peptidaze	endo peptidaze	carboxi peptidaze
Val	Val-Lis	Gli
+	+	+
Lis-Cis-Gli	Cis-Gli	Val-Lis-Cis

(7) Tetrapeptida X este: Fen-Asp-Ser-Leu

(8) c) Dipeptidele obţinute la hidroliză, conduc la următoarea structură a pentapeptidei Val-Gli-Val-Ala-Leu:

Val-Gli
Gli-Val
Val-Ala
Ala-Leu

(9) b) în cazul primei ciclodipeptide se poate forma

Ala-Gli şi Gli-Ala

iar pentru cea de a doua ciclodipeptidă se va forma doar

Ala-Ala

(12) a) Ala-Gli; Gli-Ala; Ala-Ala; Gli-Gli

b) In vederea obţinerii doar a dipeptidei Ala-Gli se aplică una din următoarele variante:

Varianta I-a: $H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- \xrightarrow{R\ OH/H^+} H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOR$

$$H_3\overset{+}{N}-CH(CH_3)-COO^- \xrightarrow{R'COX/HO^-} R'CONH-CH(CH_3)-COO^-$$

$$R'CONH-CH(CH_3)-COOH + H_2N-CH_2-COOR \xrightarrow[-H_2O]{DCC}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\longrightarrow R'CONH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOR \xrightarrow{H_2O} H_2N-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$$

Varianta a II-a: $H_3\overset{+}{N}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COO^- + ClOCOCH_2C_6H_5 \longrightarrow$ $(Cbz = C_6H_5-CH_2-O-CO-)$

$$\longrightarrow Cbz-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{PCl_5} Cbz-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COCl$$

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-COO^- \xrightarrow{R'OH/H^+} H_3\overset{+}{N}-CH_2-COOR'$$

$$Cbz-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-COCl + H_2N-CH_2-COOR \xrightarrow[-HCl]{}$$

$$\longrightarrow Cbz-NH-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOR \xrightarrow[\text{urmată de hidroliză}]{H_2/Pd} H_2N-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$$

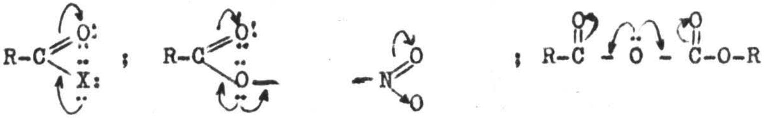
c) Glu-Val, γ-Glu-Val, Val-Glu, Glu-Glu, γ-Glu-Glu, Val-Val

d) La formarea legăturii peptidice participă, de regulă, grupările $-COOH$ şi $-NH_2$ legate de acelaşi atom de carbon.

(13) a) Prin activarea grupării $-COOH$ se înţelege creşterea reactivităţii acestei grupări faţă de reactanţii nucleofili: $R-C(=\ddot{O}:)-OH + H_2\ddot{N}-R' \xrightarrow{greu} R-CO-NH-R' + H_2O$

Acest lucru se realizează transformând gruparea carboxil în derivaţi funcţionali reactivi (de exemplu: halogenuri acide, esteri, anhidride) în care deficitul de electroni la atomul de carbon carbonilic să fie mai accentuat decât în gruparea carboxil şi să permită deplasarea uşoară de către gruparea aminică a atomilor sau grupărilor de atomi ataşaţi la carbonul carbonilic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



b) Legătura peptidică este mai rezistentă la hidroliză decât legătura esterică datorită efectelor electronice diferite ca mărime ale atomilor de azot și oxigen

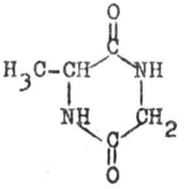
$|\delta_1| < |\delta_2|$

Datorită electronegativității mai mici a atomului de azot, comparativ cu cea a atomului de oxigen, deficitul de electroni la atomul de carbon va fi mai mic în amidă (peptidă) ca în ester și ca urmare gruparea peptidică va reacționa mai greu (încet) cu reactanții nucleofili (apa)

(14) a)

Gli-Ala-Fen-Val
Gli-Ala-Val-Fen
Val-Fen-Gli-Ala
Fen-Val-Gli-Ala
Fen-Gli-Ala-Val
Val-Gli-Ala-Fen

b)



3-metil-2,5-diceto-piperazina

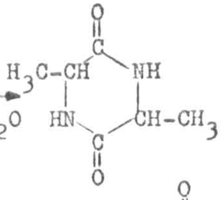
(15) b) și d) sunt posibile, ambele mecanisme SN

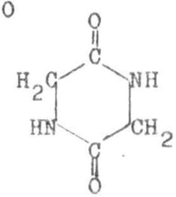
(16) a) Gli-Ala-Gli sau Gli-Gli-Ala

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) $CH_2=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_3-CHO \xrightarrow{HCN,\ NH_3} CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CN \longrightarrow$

$\xrightarrow[-NH_3]{2H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

c) $2\ CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-2H_2O]{t^o}$ 

$2\ H_2N-CH_2-COOH \xrightarrow[-2H_2O]{t^o}$ 

(17) a) $GM_{Gli} = 75$; $GM_{Fen} = 165$; $GM_{Lis} = 146$

$6\cdot 75 + 165 + 146 - 7\cdot 18 = 635$

0,054 g..........2,58 cm^3 N_2

X 635 - (x-1) 18..22.400 (x-1)

x = 3

$635\cdot 3 = 1905$

$1905 - (2\cdot 18) = 1869$ $GM_{proteinei} = 1869$

b) peptidă

c) caracter bazic, determinat de prezenţa lisinei

(18) a) 100 g...........0,34 g Fe

GM ....55,85 g Fe

GM = 16.426

b) Protomerul reprezintă o subunitate a unei proteine naturale, constituită dintr-un lanţ macromolecular

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

polipeptidic

c) $\frac{68.000}{16.426} = 4$, deci hemoglobina conţine patru protomeri

(19) a) 0,1 gr.prot......... 0,00131gr.NH_3

42.020 g prot......17 x g NH_3

x = 32 grupări funcţionale care conduc la eliminare de NH_3; aici gruparea $-CONH_2$

b) Gln, Asn

c) 0,1 gr. prot...........0,017 gr H_2O

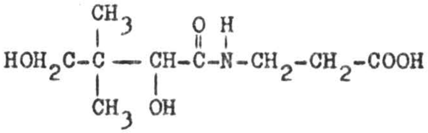
42.020...............18 y

y = 396 legături peptidice

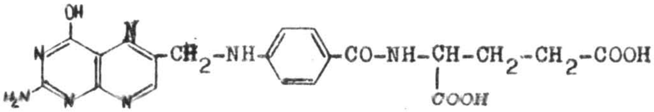
396 - 32 = 364 resturi amino-acizi în proteină

(20) c) Carnozina se găseşte în muşchii mamiferelor şi are proprietăţi hipotensive

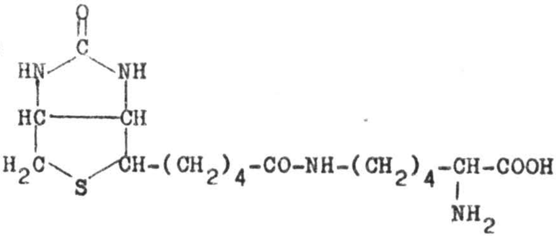
(21) a)

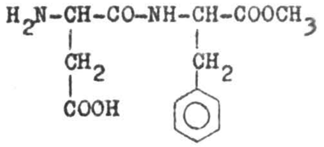


b)



c)



(22) b) 

(23) a) Ala + Gli + Lis + Asp + Ala + Glu + NH_3

(Asn ⟶ Asp + NH_3)

b) Fen + Arg + Tre + Leu + Ileu (Trp este **descompus în condiţii de hidroliză acidă)**

c) Ala + Lis + Gli + Glu + Arg + NH_3

(Gln ⟶ Glu + NH_3)

d) Gli + Tir + Met + Ala + Fen + Lis + Ser + Glu + NH_3

(24) a) Ala-Gli-Lis-Asn-Ala-Glu $\xrightarrow{\text{tripsină}}$ Ala-Gli-Lis+Asn-Ala-Lleu

b) Fen-Arg-Tre-Leu-Trp-Ileu $\xrightarrow{\text{tripsină}}$ Fen-Arg+Tre-Leu-Trp-Ileu

c) Ala-Lis-Gli-Gln-Arg-Trp $\xrightarrow{\text{tripsină}}$ Ala-Lis+Gli-Gln-Arg+Trp

d) Gli-Tir-Met-Ala-Fen-Lis-Ser-Glu $\xrightarrow{\text{tripsină}}$

⟶ Gli-Tir-Met-Ala-Fen-Lis + Ser-Glu

(25) a)

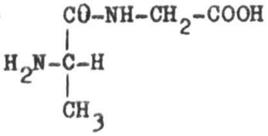
Ileu-Glu-Fen	Ileu- Glu-Fen
Ileu-Fen-Glu	Fen-Ileu-Glu
Fen-Ileu-Glu	Glu-Fen-Ileu
Fen-Glu-Ileu	Glu-Ileu-Fen
Glu-Fen-Ileu	
Glu-Ileu-Fen	

b) 4 tripeptide

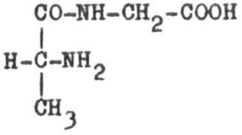
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(26) a) Tir-Gli-Gli-Fen-Leu

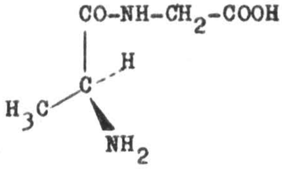
c) Tir-Gli-Gli(N-CH_3)-Fen-Met(SO_2)

(27) b) 

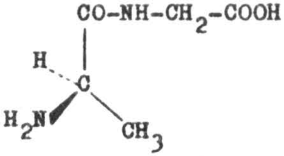
familia L



familia D

c) 

configuraţie (S)



configuraţie (R)

(28) a) legături de hidrogen

b) interacţii electrostatice (între ioni)

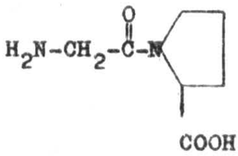
c) interacţii de tip van der Waals

(29) Dacă notăm amino-acizii utilizaţi cu A_1, A_2, A_3 atunci în cazul a) 2 dipeptide izomere: $A_1 - A_2$ şi $A_2 - A_1$

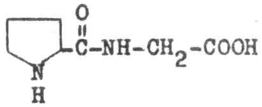
b) 6 dipeptide izomere: $A_1 - A_2 - A_3$ $A_1 - A_3 - A_2$

$A_2 - A_1 - A_3$ $A_2 - A_3 - A_1$

$A_3 - A_2 - A_1$ $A_3 - A_1 - A_2$

(30) a) 

- nu există atom de H la N peptidic

b)  - există atom de H la N peptidic

(31) a) nu pot forma legături de hidrogen intracatenare deoarece nu posedă atomi de H la N peptidic

b) structură de triplu helix

c) colagenul are rol de susţinere în organism

d) $GM_{gelatină} = \frac{1}{3} GM_{colagen}$

(33) Acţiunea proteolitică a enzimelor menţionate are loc în mediu apos, ele fiind solubile, deci sunt proteine globulare (solubile în apă).

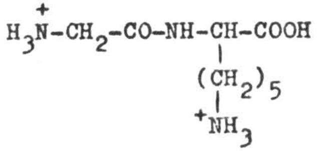
(34) a) cu poliamidele sintetice se aseamănă d.p.d.v. al legăturii amidice dintre resturile de molecule

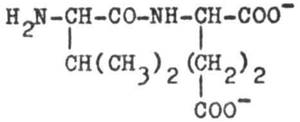
b) în poliamide, legătura amidică rezultă prin reacţia dintre o diamină şi un diacid; în proteine (peptide) legătura peptidică (amidică) rezultă din reacţia dintre doi amino-acizi

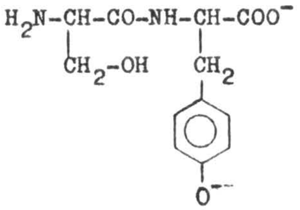
c) în proteine, datorită amino-acizilor constituenţi apar proprietăţi (ce nu există în cazul poliamidelor) cum ar fi: activitate optică, caracter acid, bazic sau neutru proprietăţi tampon; solubilitate în apă; forma macromoleculelor determinată de interacţiile dintre radicalii amino-acizilor constituenţi care determină solubilitatea şi proprietăţile biologice

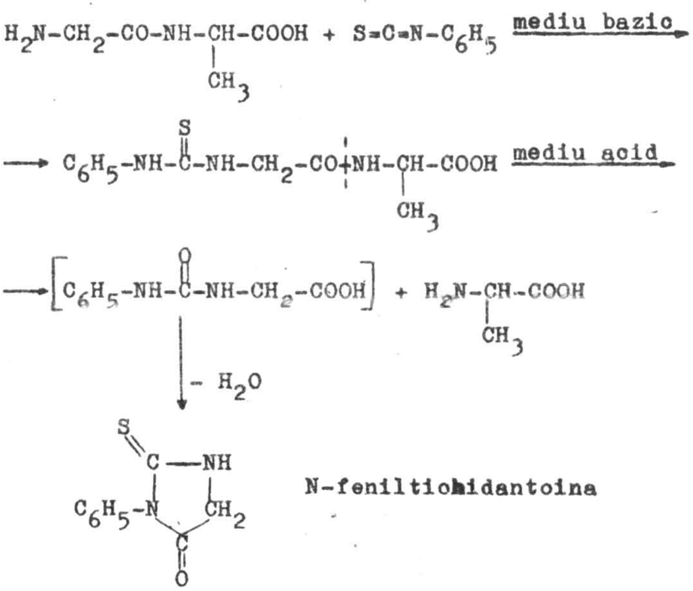
(35) e) caracter neutru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

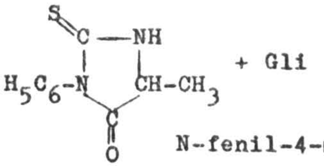
(37) a) 

b) 

c) 

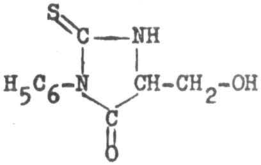
(38) a) 

N-feniltiohidantoina

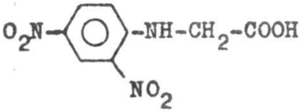
b) 

N-fenil-4-metiltiohidantoina

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c)  + Fen-Met

N-fenil-4-hidroximetiltiohidantoina

(39) c)  + Leu + Fen + Pro

(40) Secvenţa din pentapeptidă este: Tir-Leu-Asp-Arg-Ser

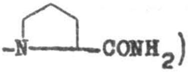
(42) Pentapeptida are o structură ciclică

(43) a) acid piroglutamic, histidină , prolinamidă

b) piroglutamil-histidinil-prolinamidă

c) piroglu -His-proNH_2

(atenţie: Pro desemnează

Pro-NH_2 desemnează ).

d) Glu + His + Pro + NH_3

(44) a) Trp-Met-Gli-Fen-Arg + Fen-Trp-Val-Lis + Ala-Gli-Ser

b) Trp + Met-Gli-Fen + Arg-Fen + Trp + Val-Lis-Ala-Gli-Ser

c) Trp-Met-Gli + Fen-Arg + Fen + Trp-Val-Lis-Ala-Gli-Ser

(45) a) Gli-Glu-Arg

Glu-Arg-Gli ==> Gli-Glu-Arg-Gli-Fen

Arg-Gli-Fen

(46) hexapeptida H: Pro-Leu-Gli-Pro-Arg-Pro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(47) tripeptida B are o structură ciclică

(48) A : Cis-Tir-Ileu-Glu-Asp-Cis-Pro-Leu-Gli

pe baza datelor experimentale

Cis-Tir

Tir-Ileu

Tir-Ileu-Glu

Glu-Asp-Cis

Asp-Cis

Cis-Pro-Leu

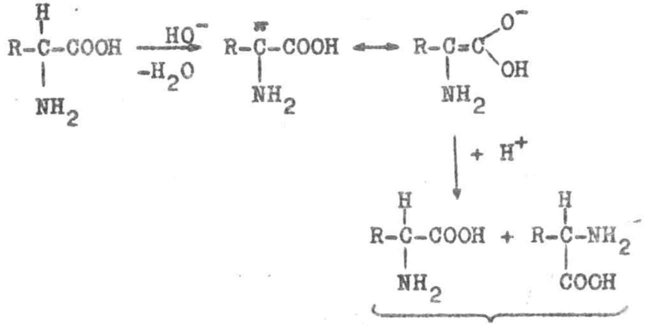
Leu-Gli

B : Cis-Tir-Ileu-Gln-Asn-Cis-Pro-Leu-Gli

S——S

(49) I) a) 4; b) 4; c) 32

II)



amestec racemic

(50) a) 100 gr prot....... 0,43 gr Fe   100 gr prot.......1,48gr S

GM_{prot}.............55,85   GM..............32 gr S

$GM_{prot.}$ = 12988   GM = 2162

$GM_{prot.}$ 13.000

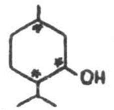
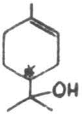
b) 1 atom Fe

c) $\frac{12988}{2162}$ = 6 atomi S

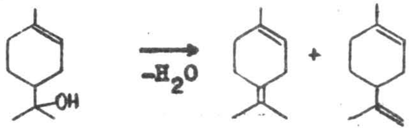
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RASPUNSURI - IZOPRENOIDE

(1) izopren; $(C_5H_8)_n$

(2) a)  ; 

(3) a)

b) 

(4)

mircen

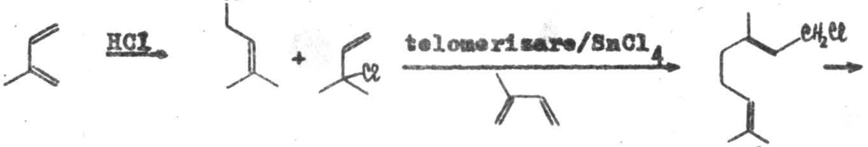
$\xrightarrow{\text{ozonoliză}}$ $CH_3-CO-CH_3$ + $CHO-CO-CH_2-CH_2-CHO$ +

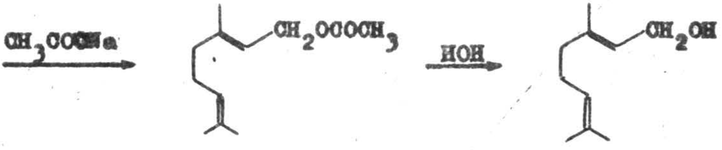
+ 2 CH_2O

ocimen

$\xrightarrow{\text{ozonoliză}}$ $CH_3-CO-CHO$ + $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CHO$ +

+ 2 CH_2O

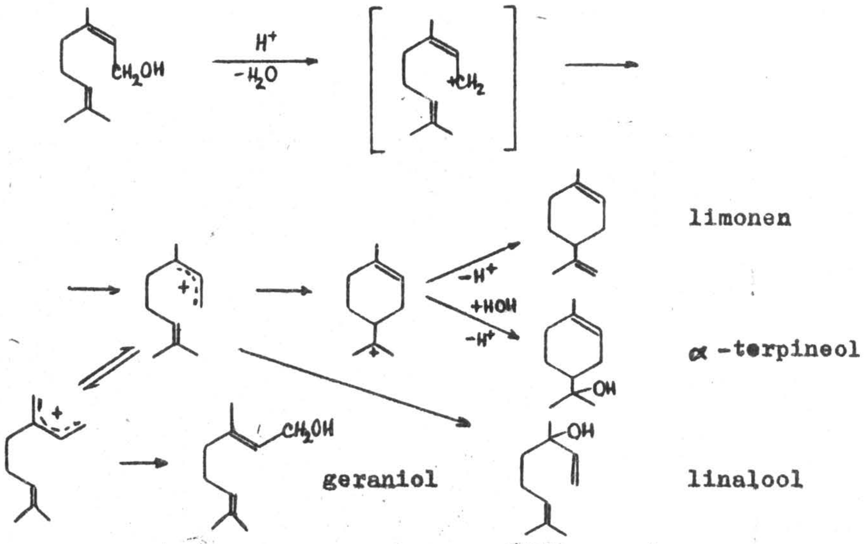
(5) 



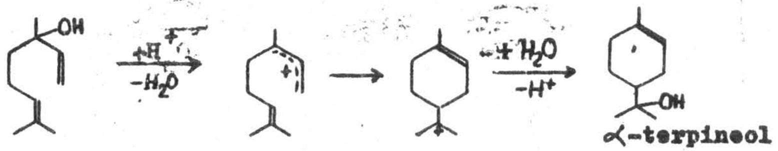
geraniol

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

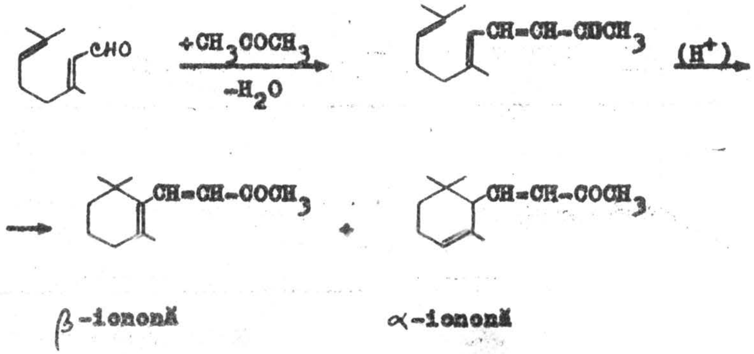
(6)



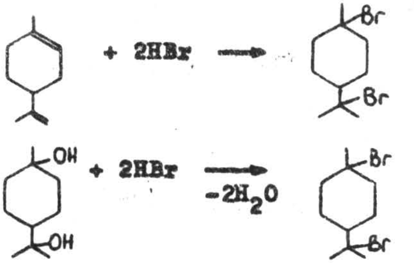
(7)



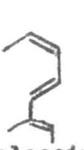
(8)



(9)



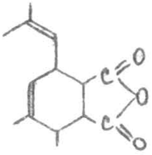
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

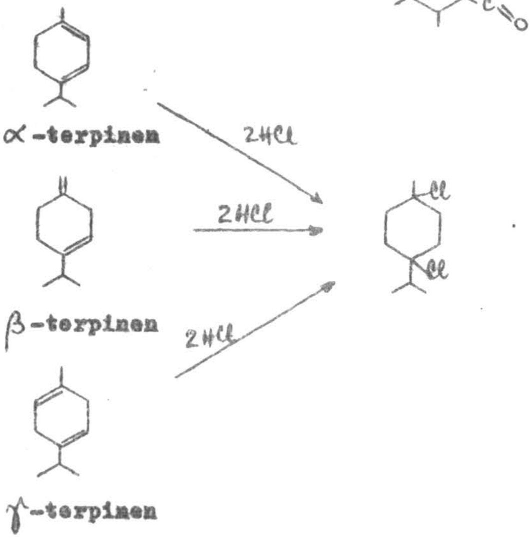
(10) 

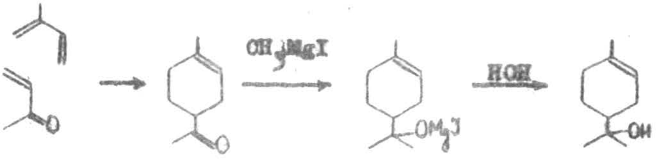
alocoimen

neoalocoimen

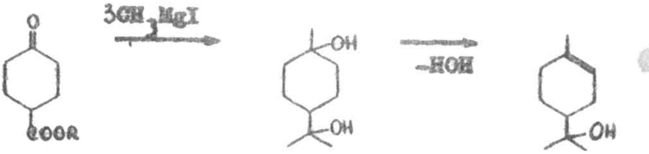
Alocoimenul formează aduct cu anhidrida maleică:

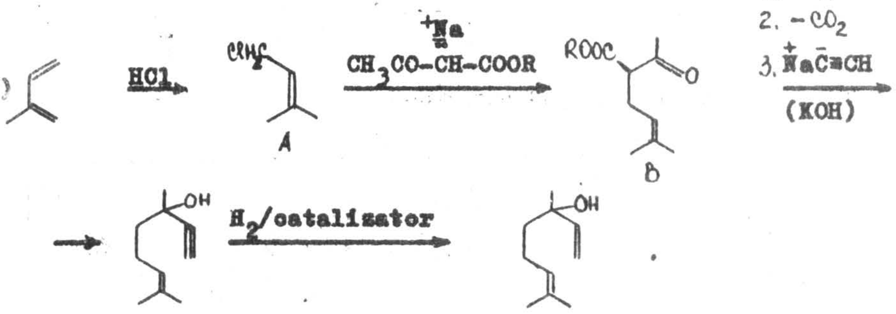


(11) 

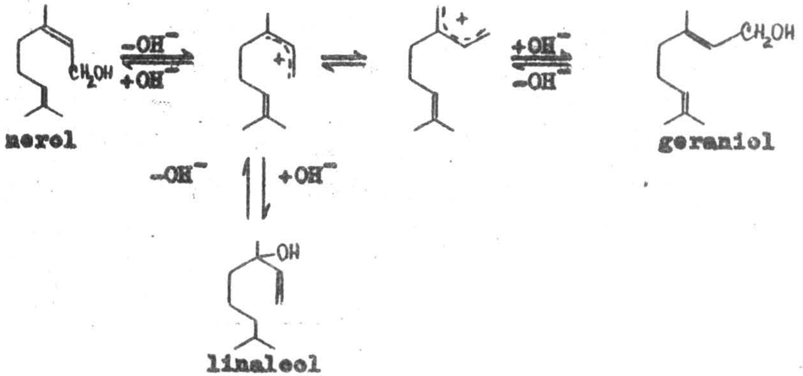
(12) a) 

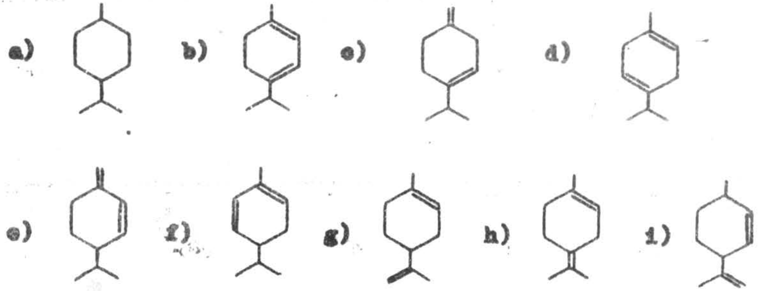
b)

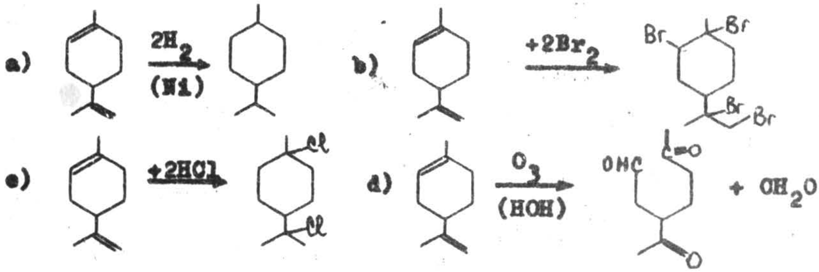
c) 

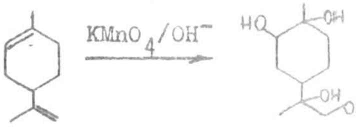
(13) 

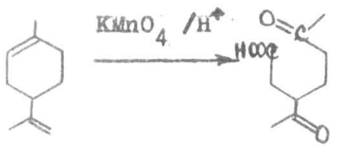
(14) **Geraniolul şi nerolul sunt izomeri geometrici; Cei doi, faţă de linalool sunt izomeri de poziţie.**

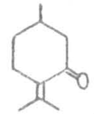


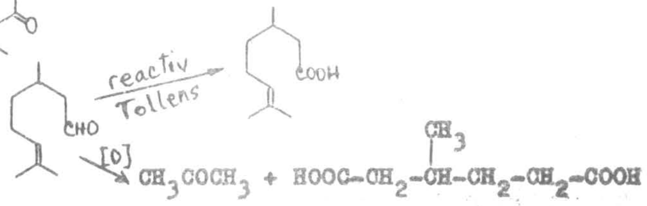
(15) 

(16) 

e) 

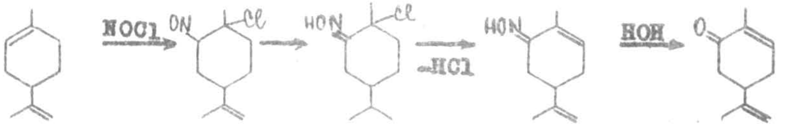
f) 

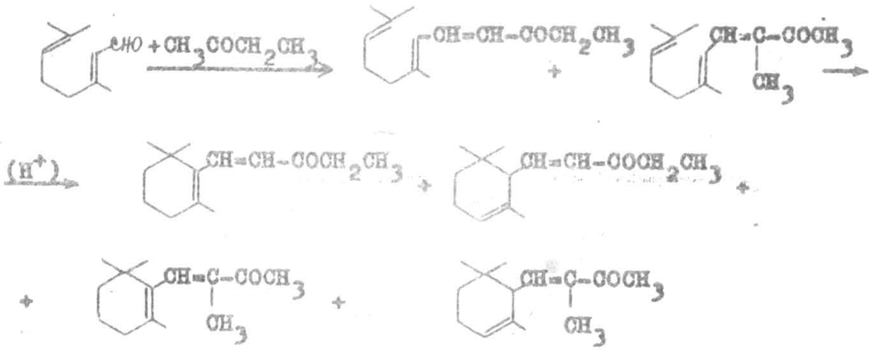
(17) 

(18) 

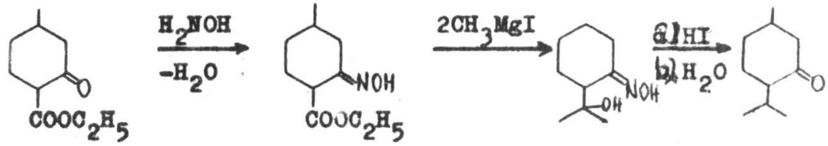
(19) In (-) mentonă radicalii metil şi izopropil se găsesc în poziţie trans. In prezenţă de alcalii are loc o inversare a grupei izopropil din poziţia trans în poziţia cis faţă de radicalul metil, probabil prin intermediul formei enolice.

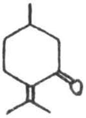
(20)

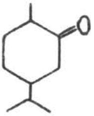
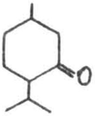
(21) 

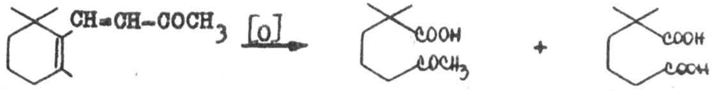
(22) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

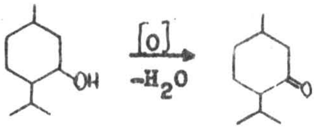
(23) 

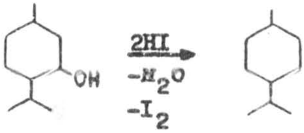
(24) 

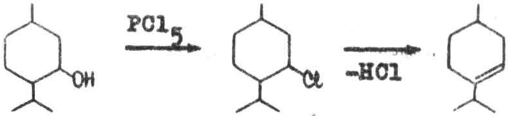
(25)  şi 

(26) 

β-iononă acid geronic acid 2,2-dimetil-adipic

(27) a) 

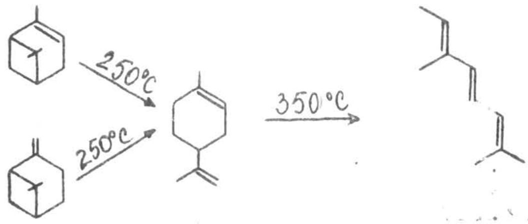
b) 

c) 

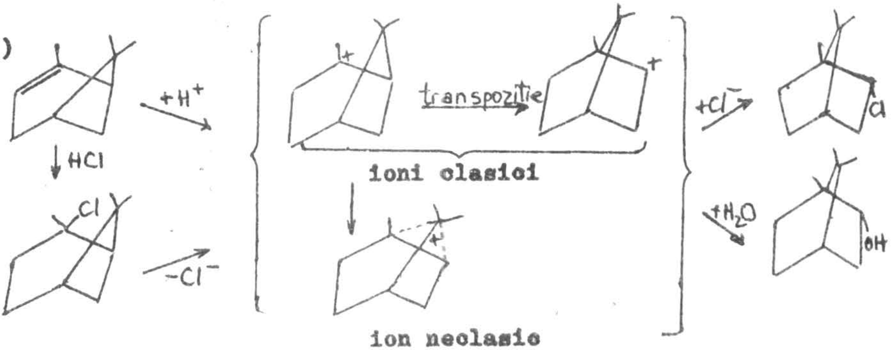
d)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

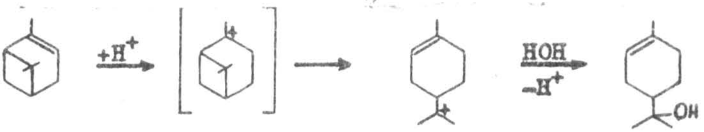
(28)



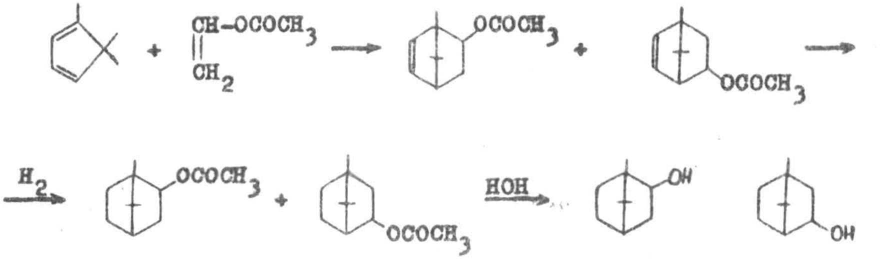
(29)



(30)



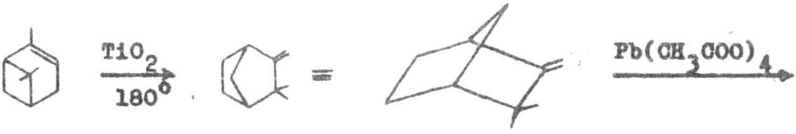
(31)



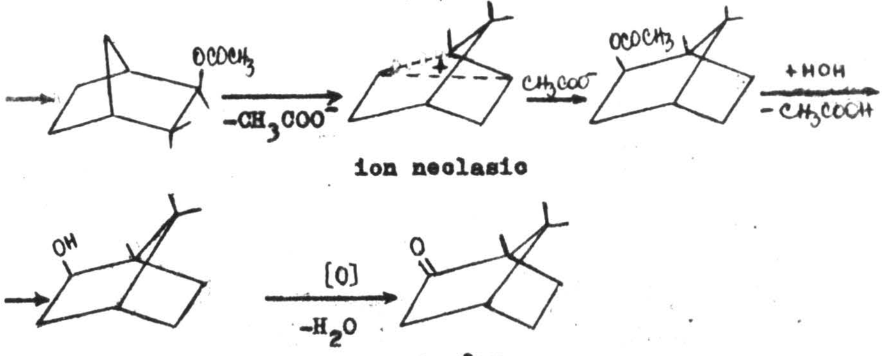
borneol + epiborneol

izoborneol+epiizoborneol

(32)

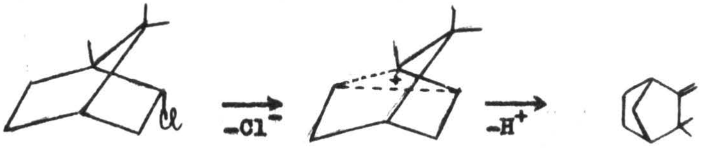


camfen

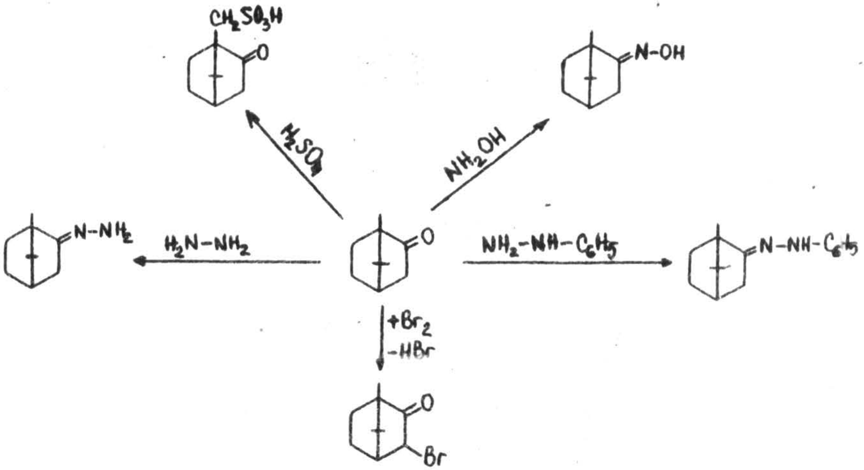


ion neclasic

camfor

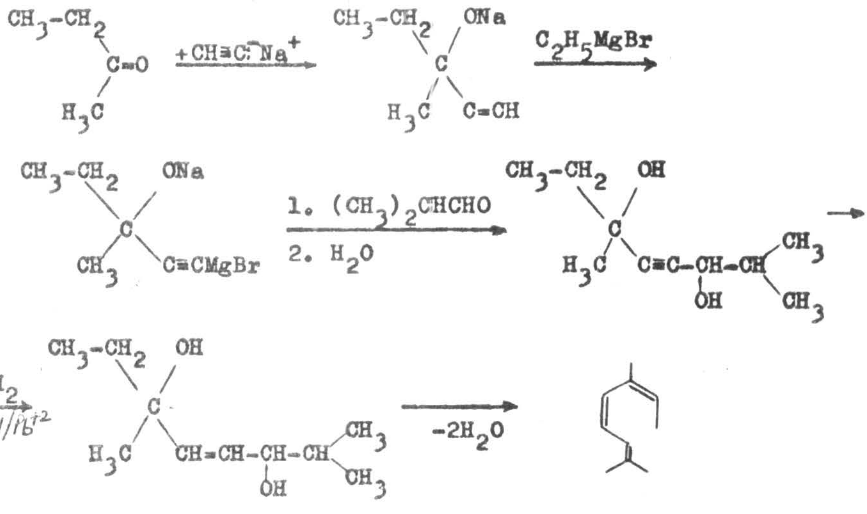
(33) 

camfen

(34) 

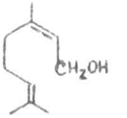
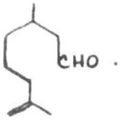
(35) A: B: C:

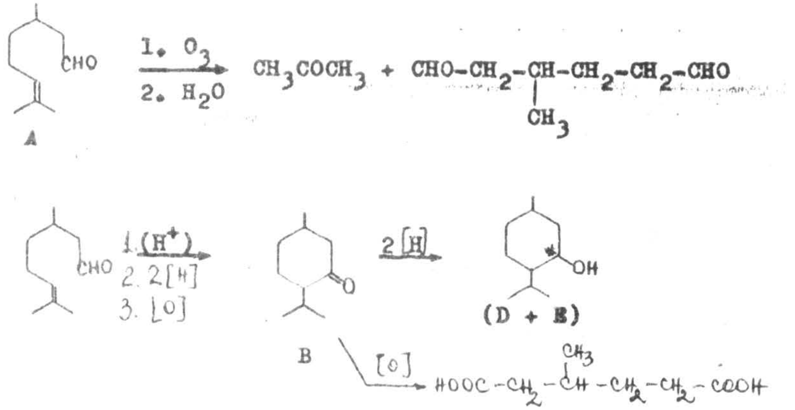
(36) In mediu acid are loc migrarea dublei legături.

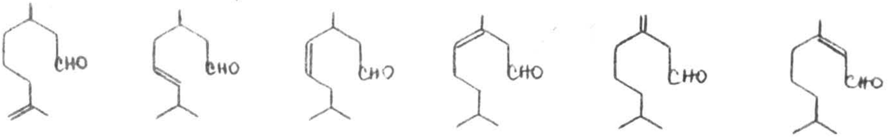
(37) 

aloocimen

(38) Vezi problema (18)

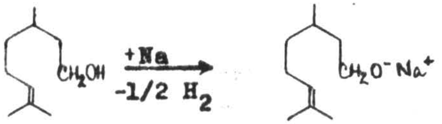
(39) A:  A': 

(40) 

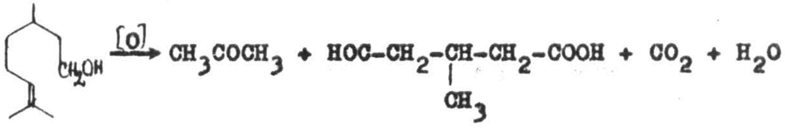


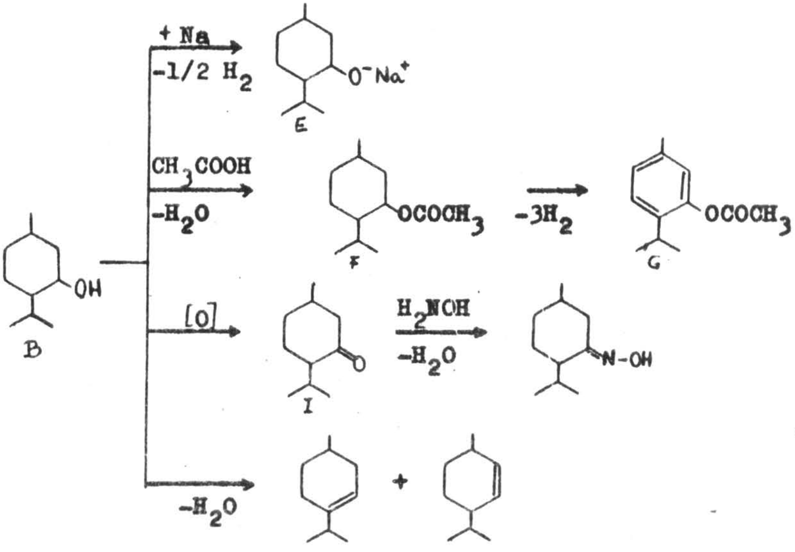
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(41)

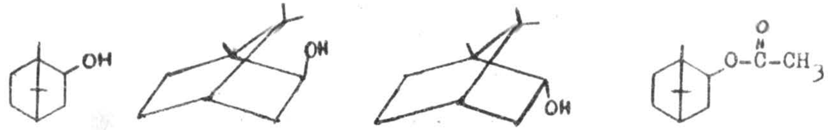


A





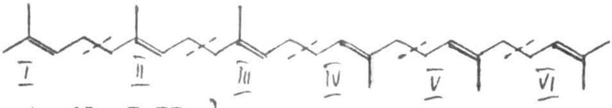
(42)



A izoborneol (exo) borneol (endo) B

C D E

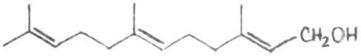
(43) a) **Clasa triterpenoidelor (6 resturi de izopren)**

b) 

resturile I-II
resturile II-III
resturile IV-V
resturile V-VI
} **sunt unite pe principiul „cap la coadă"**

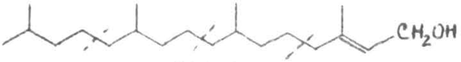
resturile III-IV sunt unite pe **principiul „coadă la coadă"**

c) **toate legăturile duble au configurație E**

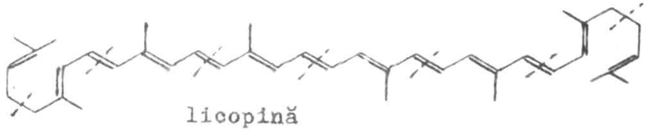
d) 2 

farnesol

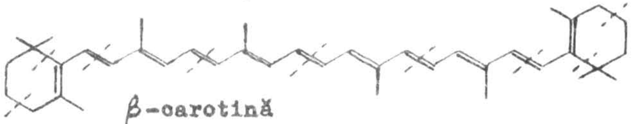
$\xrightarrow[\text{enzimă}]{}$ **Squalen**

(44) a) 

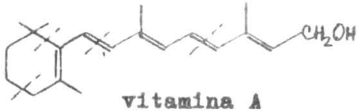
fitol

b) 

licopină

c) 

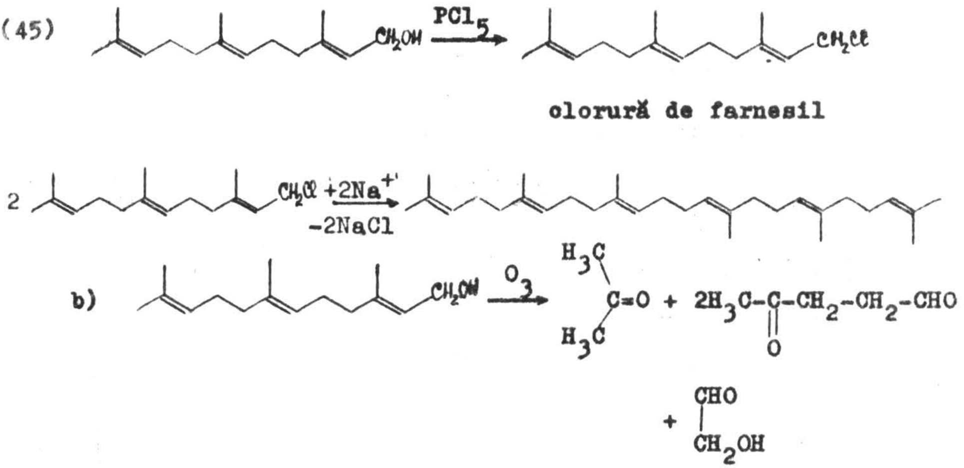
β-carotină

d) 

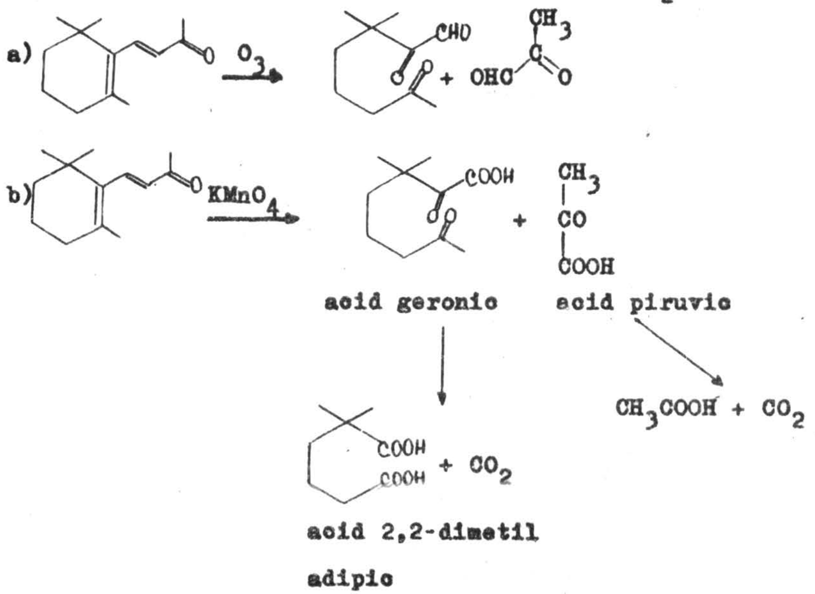
vitamina A

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

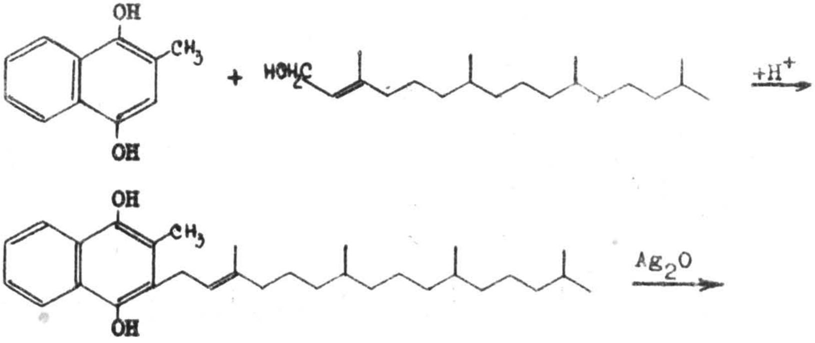
(45)



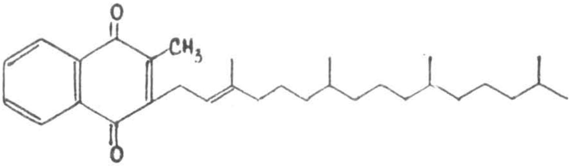
(46)



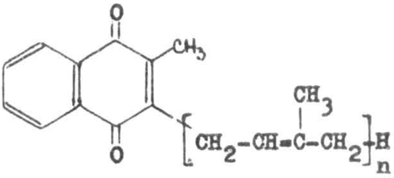
(47)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

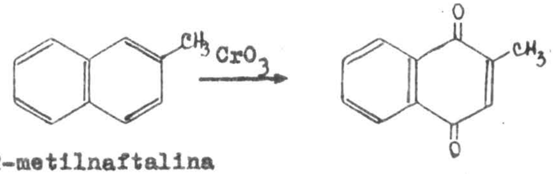


vitamina K_1 (filochinona)

(48) 

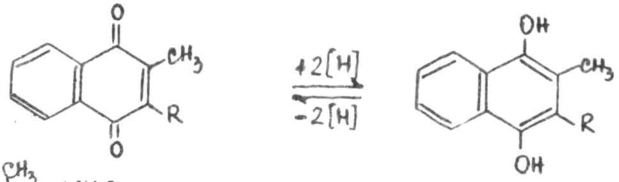
n= 4, 6, 7, 9

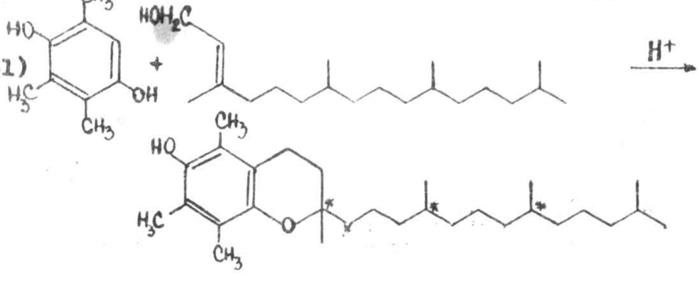
vitamina K_2 (menachinone-n)

(49) 

2-metilnaftalina

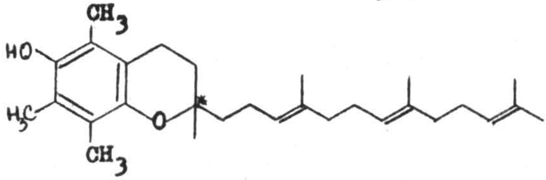
(50) **Vitaminele K îşi datorează proprietăţile biologice sistemului naftochinonic, care poate fi uşor redus şi oxidat (reacţii redox).**



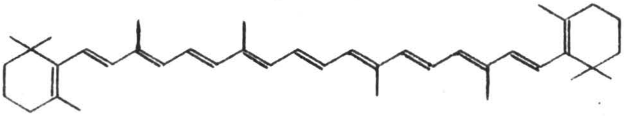
(51) 

(52) In α -tocoferol se găsesc 3 atomi de carbon chirali.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

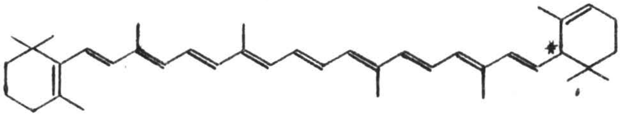


α- tocotrienolul conţine un atom de carbon chiral

(53) 

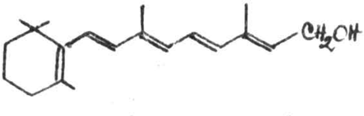
β - Carotina posedă: 11 legături duble conjugate şi două cicluri β-iononic, marginale

1 mol β-carotină ⟶ 2 moli vitamina A



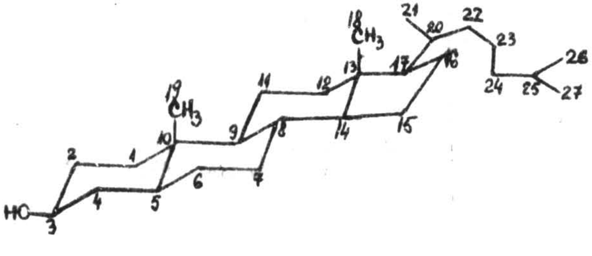
α - Carotina posedă: 11 legături duble din care 10 legături duble sunt conjugate, un atom de carbon chiral, un ciclu β-iononic şi altul α-iononic.

1 mol α-carotină ⟶ 1 mol vitamina A

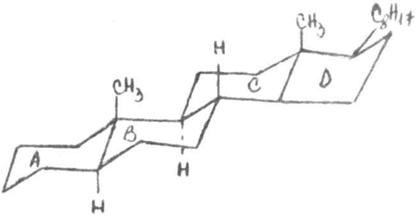
(54) β-Carotina $\xrightarrow[\text{carotinază}]{+2H_2O}$ 2 

retinol (vitamina A)

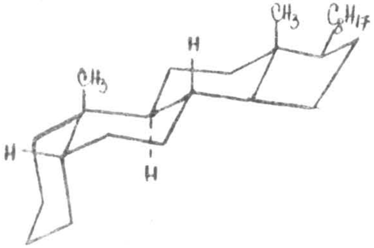
(55)



(56) In colestan ciclurile A și B se leagă ca în trans-decalină iar în caprostan ca în cis-decalină:

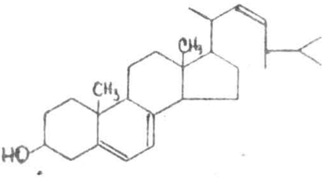


Colestan (seria alo)
sau seria trans A/B
sau seria 5α
sau seria trans-anti-trans

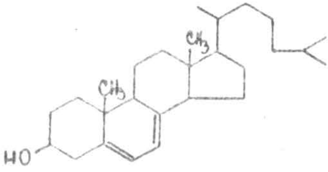


Coprostan (seria normală)
sau seria cis A/B
sau seria 5β
sau seria cis-anti-trans

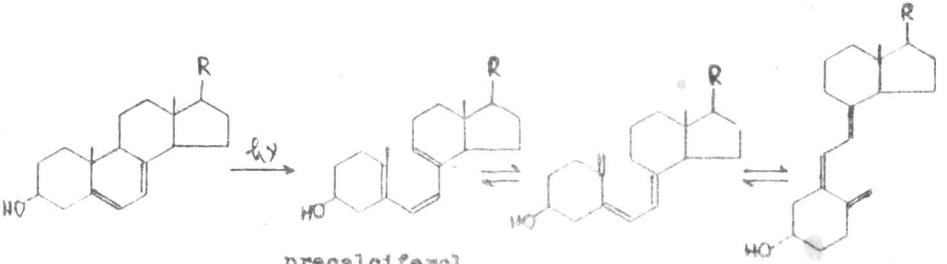
(57)



Ergosterol



7-Dehidrocolesterol



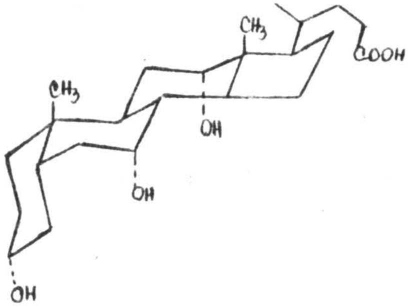
precalciferol (cisoid) (transoid)

ergosterol $\xrightarrow{h\nu}$ vitamina D_2

7-dehidrocolesterol $\xrightarrow{h\nu}$ vitamina D_3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(58) Aoizii biliari sunt aoizi hidroxi colanioi din seria ooprostanului, grupările hidroxil având orientare α.
- aoidul oolio este aoidul 3,7,12-trihidroxioolanio
-aoidul desoxioolio este aoidul 3,12-dihidroxioolanio
- aoidul litooolio este aoidul 3-hidroxioolanio



Aoizii biliari se găseso în fiere, amidifioaţi (ou gliooooolul sau taurina), sub forma sărurilor de sodiu:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-COOH(Na)$$ aoidul gliooooolio

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-CH_2-SO_3H(Na)$$ aoidul tauroooolio

Aoizii biliari (amidifioaţi, sub forma sărurilor de sodiu) au rolul de a solubiliza variate substanţe insolubile în apă, oa de exemplu: aoizi graşi, proveniţi din hidroliza grăsimilor, carotinele , vitaminele K eto.

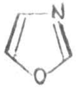
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

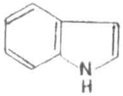
RASPUNSURI - COMPUSI HETEROCICLICI

(1) Compuşii heterociclici sunt substanţe organice a căror moleculă conţine un ciclul format din atomi de carbon şi unul sau mai mulţi heteroatomi.

Heterociclii cu caracter aromatic:

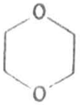
tiofen


1,3-oxazol

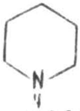

indol

piridină

Heterociclii fără caracter aromatic:


1,4-dioxan

tetrahidrofuran


piperidină

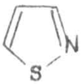
(2) a) pentaatomici; hexaatomici

b) cu un heteroatom; cu doi heteroatomi (identici sau diferiţi); cu trei heteroatomi (identici sau diferiţi) etc.

(3) Se juxtapune prefixul ce desemnează natura heteroatomului cu partea de cuvânt corespunzătoare mărimii ciclului (ir, et, ol, in, ep - pentru inelele cu 3, 4, 5 şi respectiv 7 atomi) şi cu sufixul care indică atât gradul de nesaturare a moleculei cât şi prezenţa sau absenţa atomului de azot din ciclu.

Exemple:

azol (pirol)

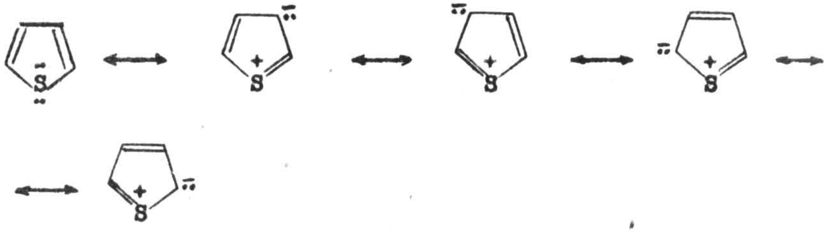

1,2-tiazol(izotiazol)

1,3-diazina (pirimidină)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

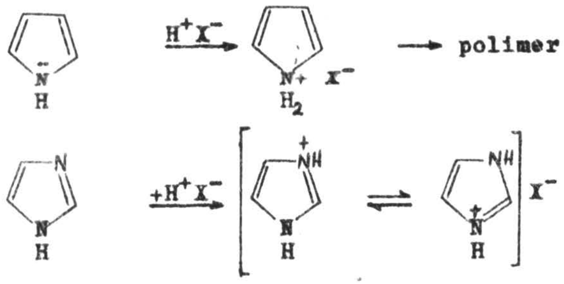
(4) Caracterul aromatic este cu atât mai pronunţat cu cât tetra-atomul are un caracter electronegativ mai scăzut (permite implicarea mai mare a perechii de electroni neparticipanţi ai heteroatomului în conjugarea aromatică).
Caracterul aromatic al heterociclilor pentaatomici cu un heteroatom scade în ordinea: tiofen > pirol > furan.

(5)



Reacţii caracteristice tiofenului sunt cele de substituţie electrofilă şi au loc preferenţial în poziţia 2 (α) datorită stabilităţii mai mari a intermediarului de reacţie. In cazul în care poziţiile 2 sunt ocupate substituţia electrofilă are loc şi în β.

(6)

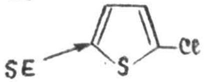


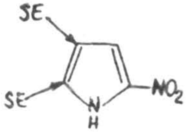
(7)

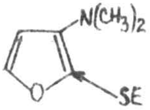
nu prezintă caracter aromatic deoarece electronii neparticipanţi ai sulfului sunt implicaţi în legături cu atomii de oxigen şi nu mai pot participa la conjugarea aromatică.

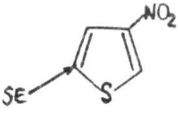
(8) Caracterul bazic scade în ordinea tetrazol>1,2,4-triazol> >imidazol > pirol deoarece în cazul existenţei a 2, 3 şi 4 atomi de azot în moleculă există atomi de azot a căror electroni neparticipanţi nu mai participă la conjugarea aromatică şi deci pot accepta protoni.

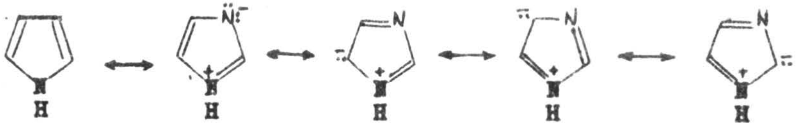
(9) Caracterul acid scade în ordinea: tetrazol > 1,2,4-triazol> >imidazol > pirol deoarece creşterea numărului de atomi de azot din moleculă (cu efect atrăgător de electroni) măreşte aciditatea. In plus o dată cu creşterea numărului de atomi de azot din ciclu cresc şi posibilităţile acceptării unei sarcini negative la atomii de azot.

(10) a) 

b) 

c) 

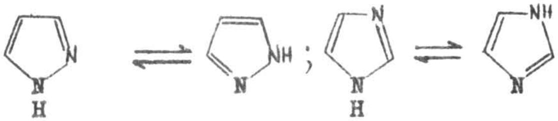
d) 

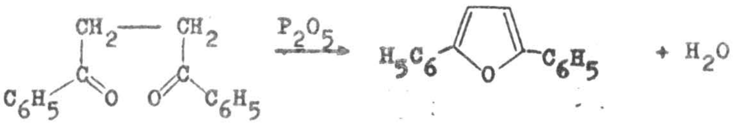
(11) 

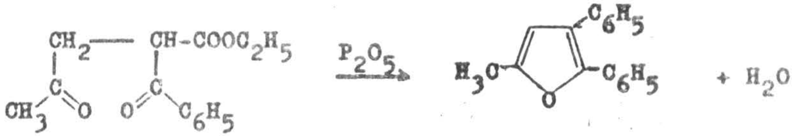
I II III IV V

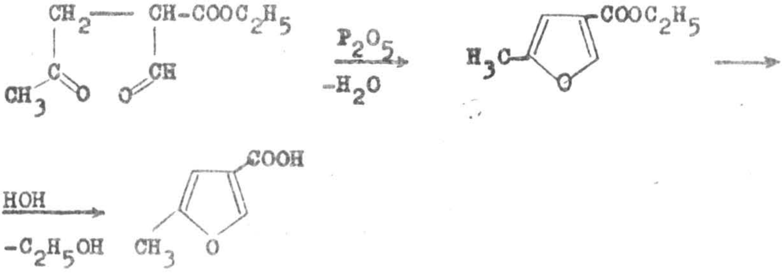
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

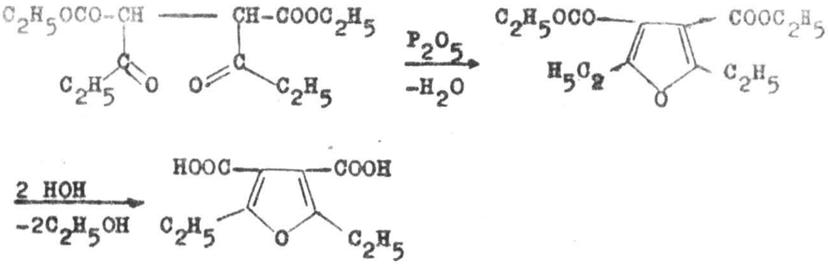
Ponderea cea mai mare o are II deoarece sarcina negativă este prezentă la heteroatomul cu caracter electronegativ.

(12) 

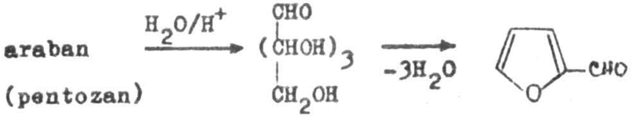
(13) a) 

b) 

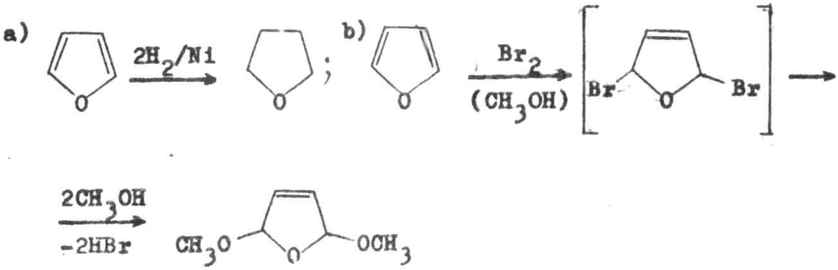
c) 

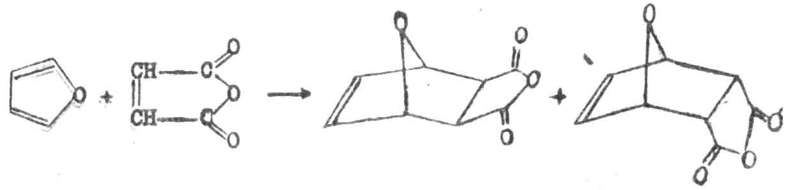
d) 

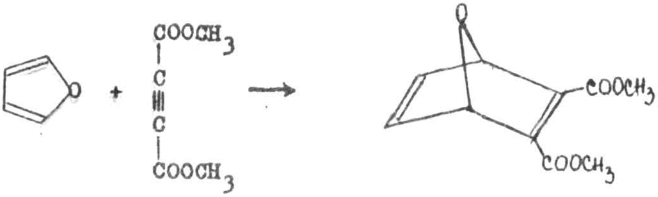
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

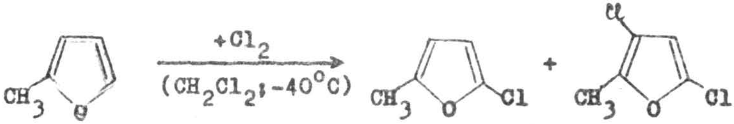
e) 

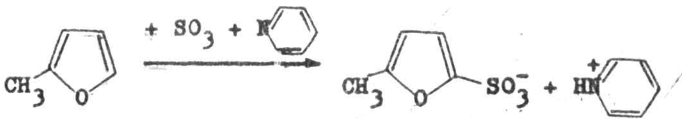
arabinoză

(14) 

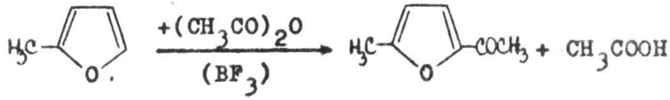
c) 

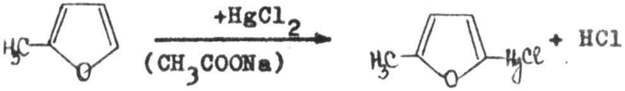
d) 

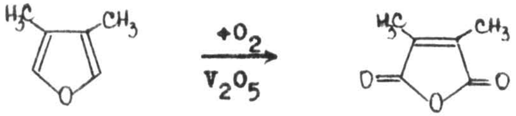
(15) a) 

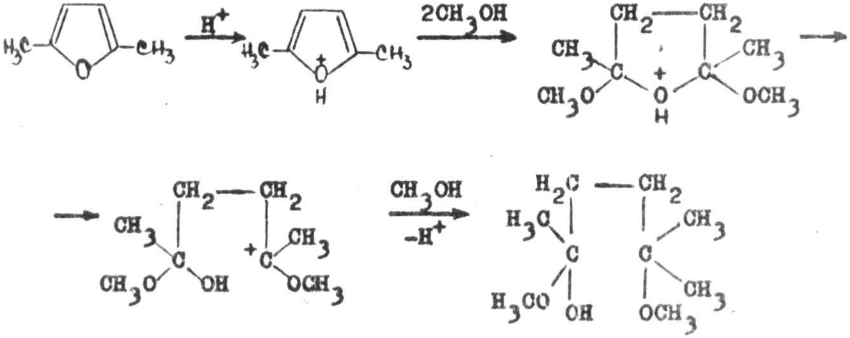
b) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

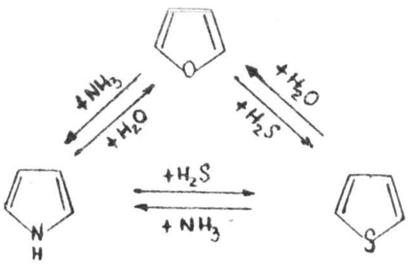
c) 

d) 

(16) 

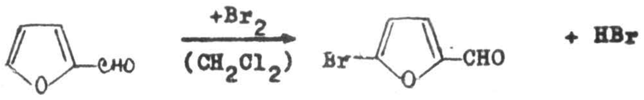
(17) 

(18)

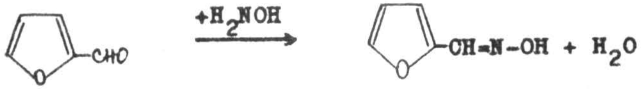


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

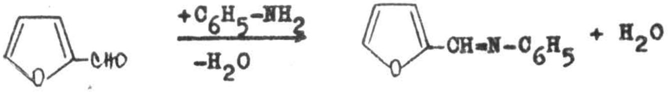
9) a)



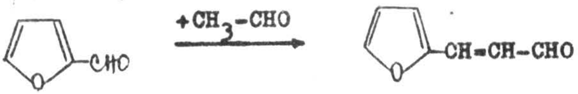
b)



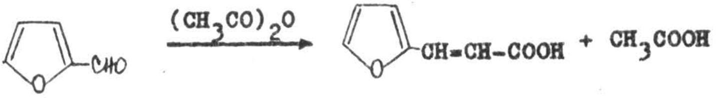
c)



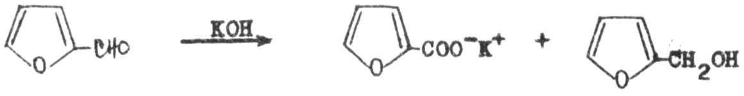
d)



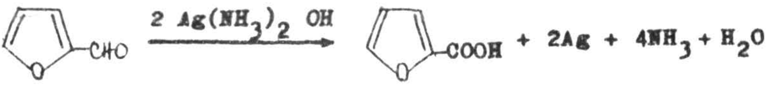
e)



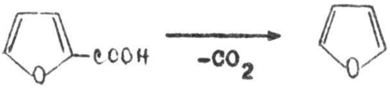
f)



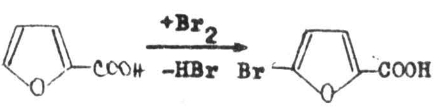
g)



0) a)

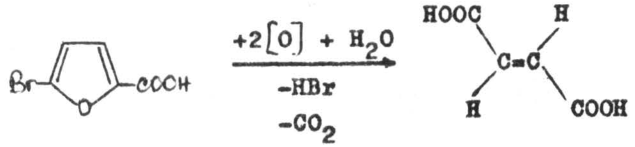


b)

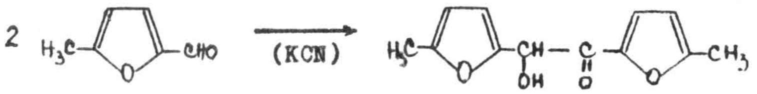


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

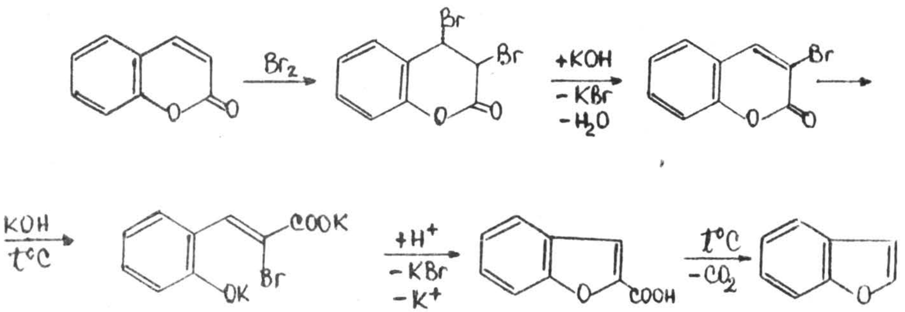
c)



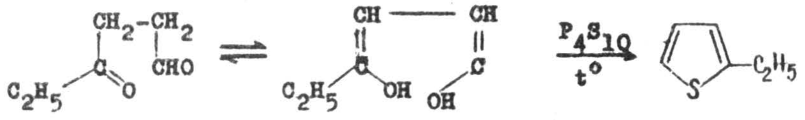
d)



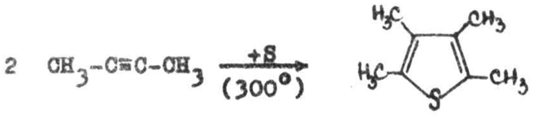
(21)



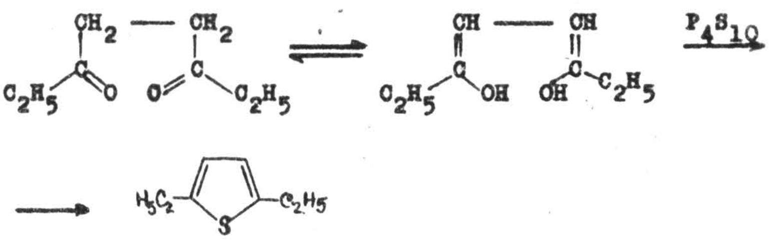
(22) a)



b)



c)



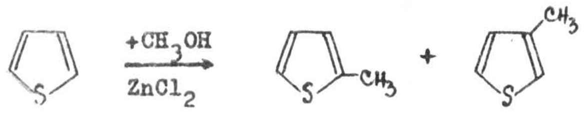
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(23) In cazul tiofenului pentru protonii din poziţiile 2 şi 5 δ= 7,22 ppm, iar pentru protonii din poziţiile 3 şi 4 δ= 7,01 ppm.

In cazul 2,5-dimetiltiofenului apar tot două semnale atribuite protonilor grupelor metil şi respectiv protonilor din poziţiile 3 şi 4.

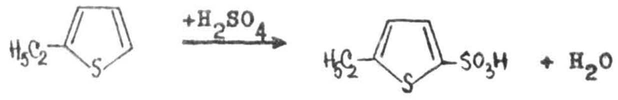
(24) Prin sulfonare (tiofenul se sulfonează mult mai uşor ca benzenul), acidul tiofensulfonic se separă de benzen pe baza diferenţei de solubilitate.

(25) a)

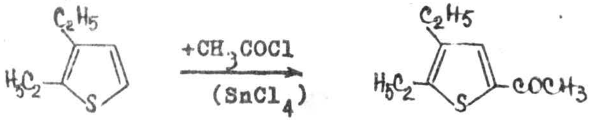


b)

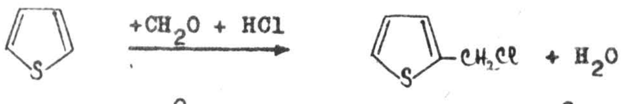
c)



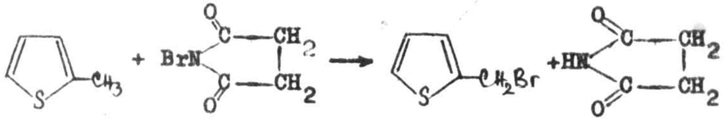
d)



e)

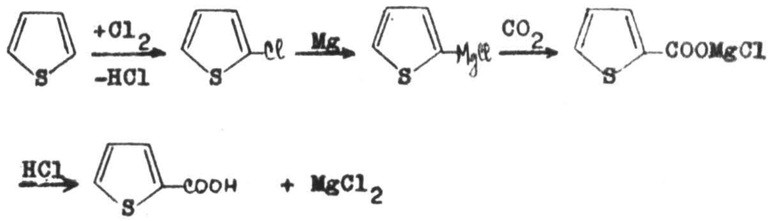


f)

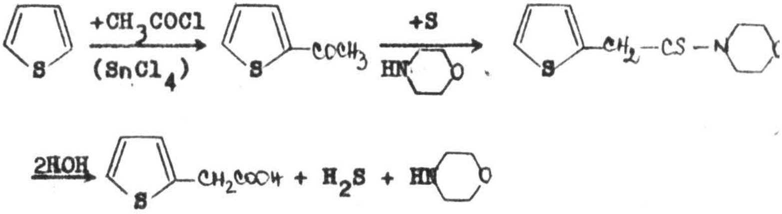


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

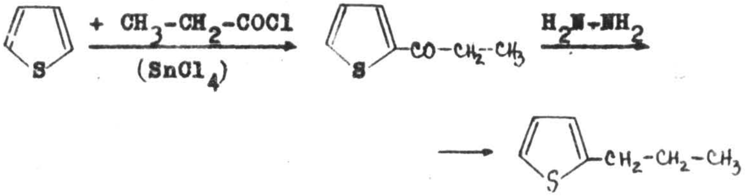
(26) a)



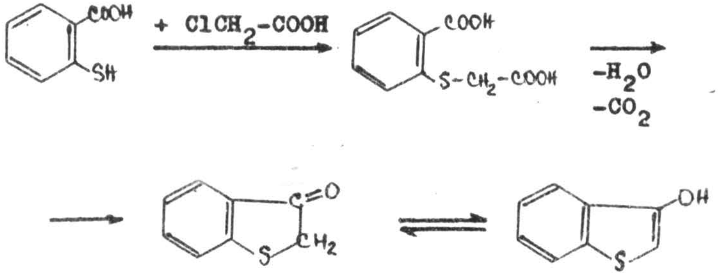
b)



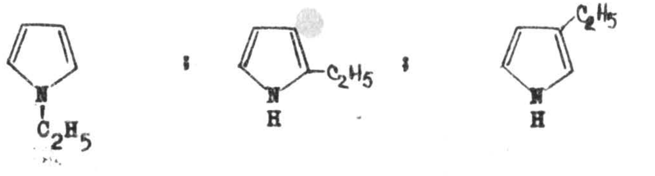
c)



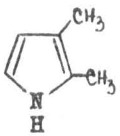
(27)



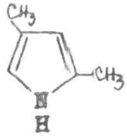
(28)



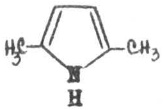
N-etilpirol 2-etilpirol 3-etilpirol



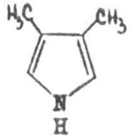
2,3-dimetilpirol



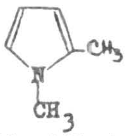
2,4-dimetilpirol



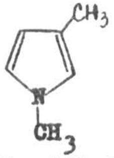
2,5-dimetilpirol



3,4-dimetilpirol

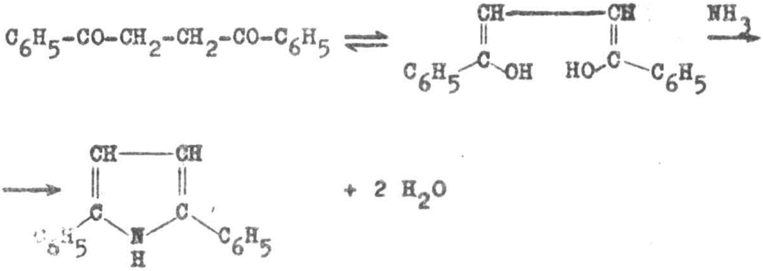


1,2-dimetilpirol

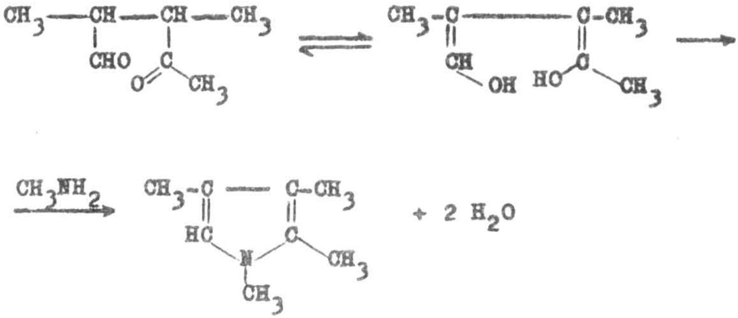


1,3-dimetilpirol

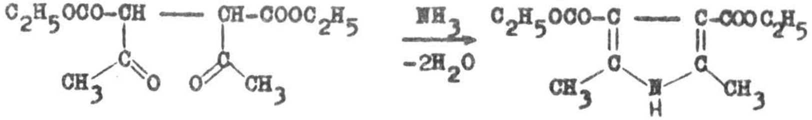
(29) a)



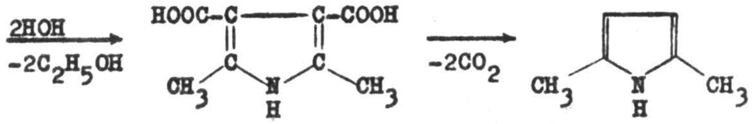
b)

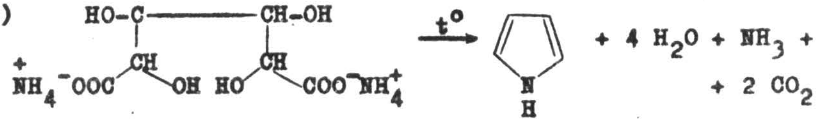


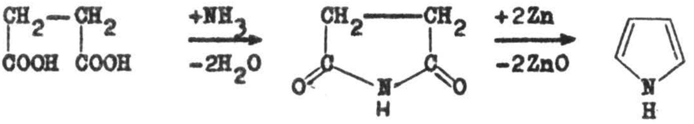
c)

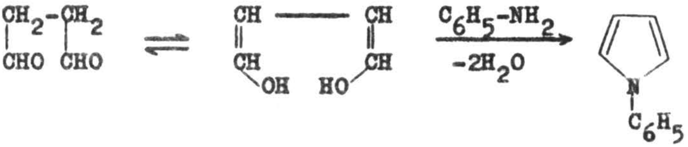


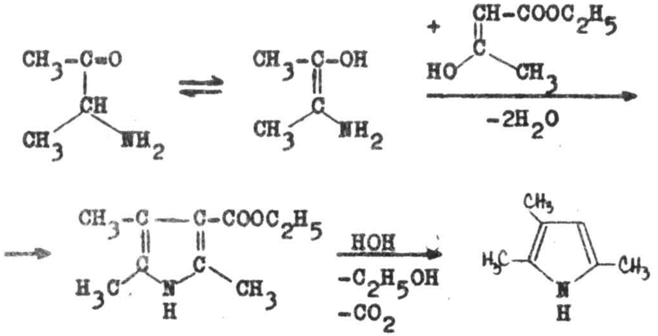
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

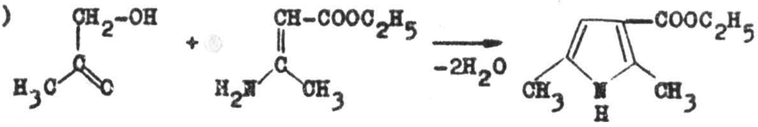


d) 

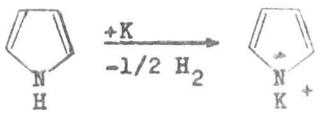
(3D) a) 

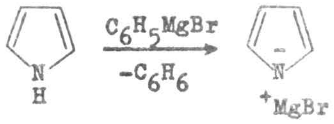
b) 

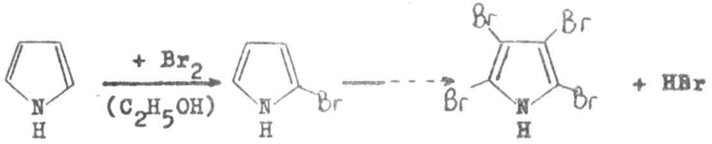
c) 

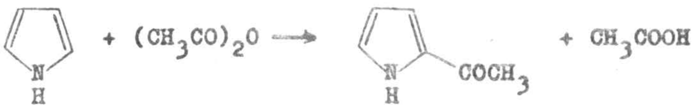
d) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

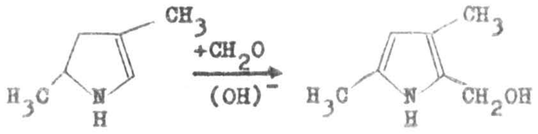
(31) a) 

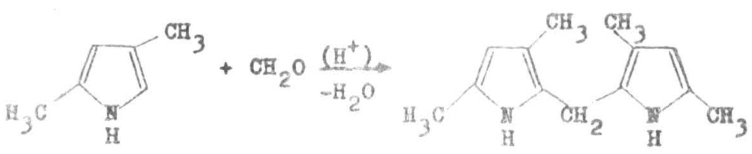
b) 

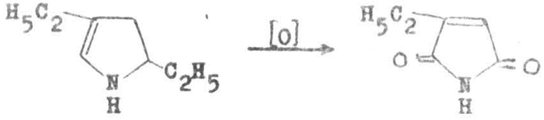
c) 

d) 

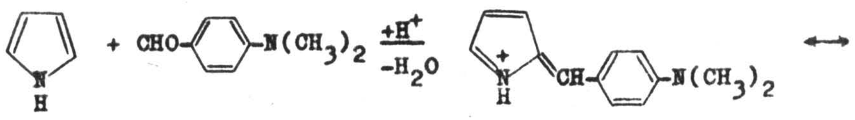
e)

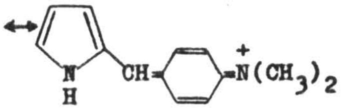
(32) 



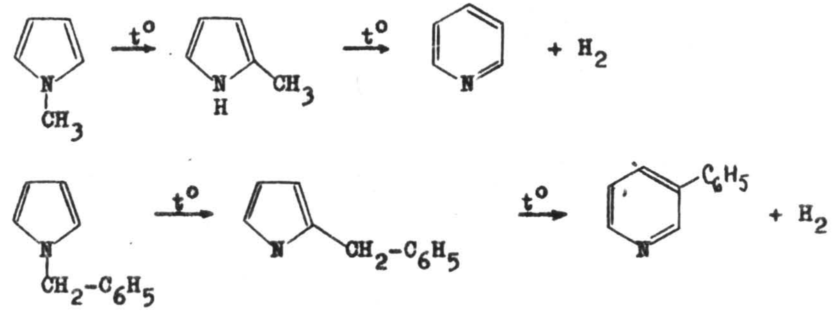
(33) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

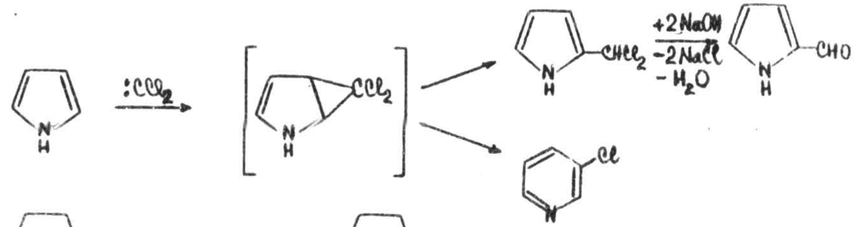
(34) 

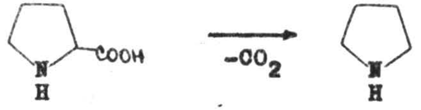


Compusul obținut are o structură de colorant.

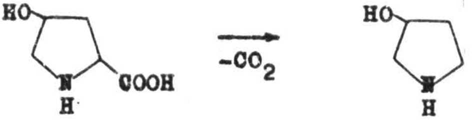
(35) 

(36) $CHCl_3 + NaOH \longrightarrow :CCl_2 + NaCl + H_2O$



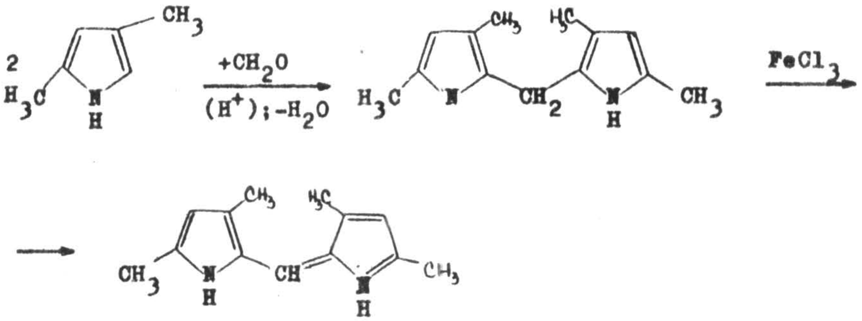
(37) 

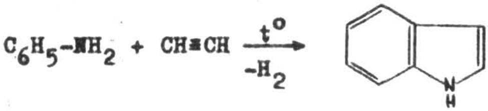
prolină pirolidină

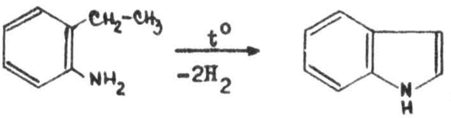


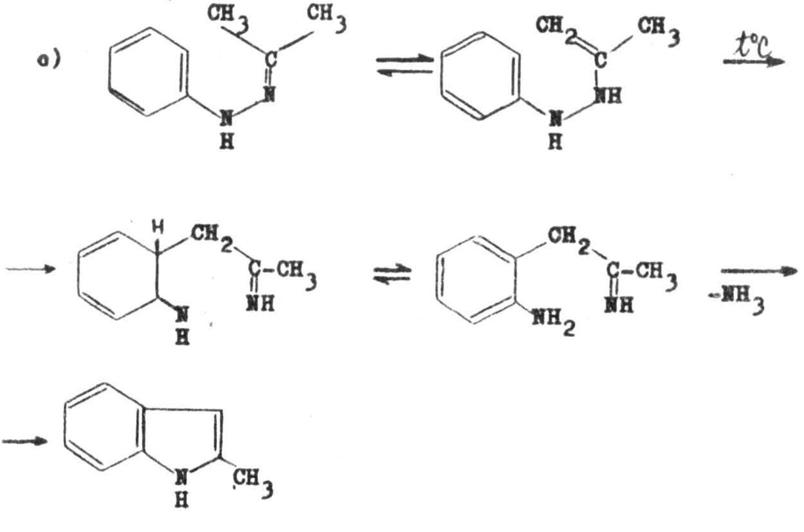
hidroxiprolină 3-hidroxi-pirolidină

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

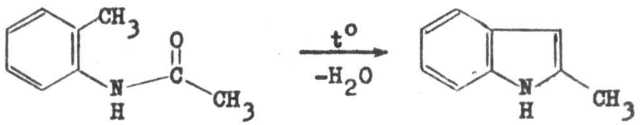
(38) 

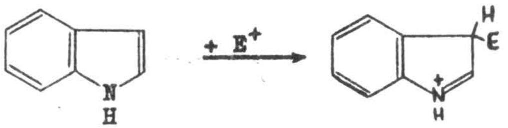
(39) a) 

b) 

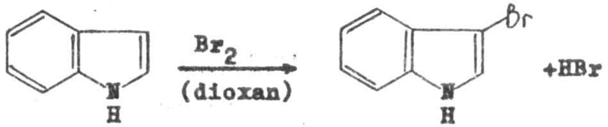
c) 

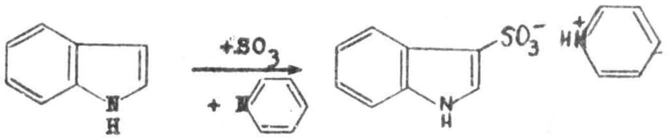
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

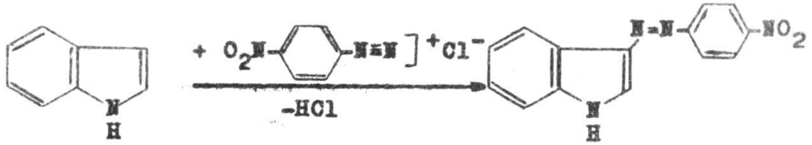
d) 

(40) 

poziţia 3 este cea mai reactivă pentru că în intermediarul de reacţie se conservă sistemul aromatic al nucleului benzenic; dacă substituţia electrofilă ar avea loc în poziţia 2, intermediarul de reacţie are o structură ortochinoidică cu perturbarea energiei de conjugare.

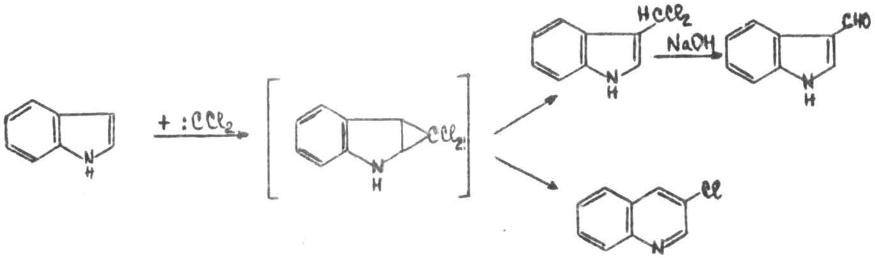
(41) a) 

b) 

c) 

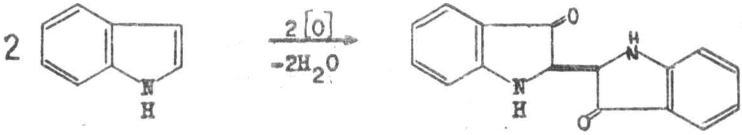
d) $CHCl_3 + NaOH \longrightarrow :CCl_2 + NaCl + H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



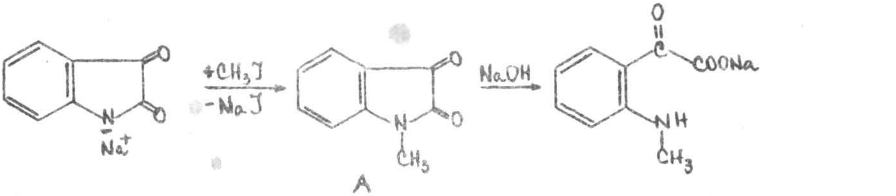
(42)

3-cetoindolină

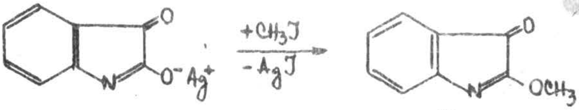


indigo

(43)



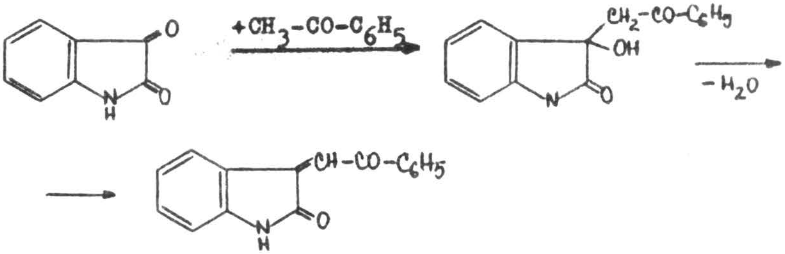
A

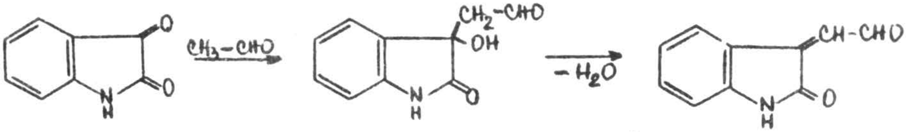


B

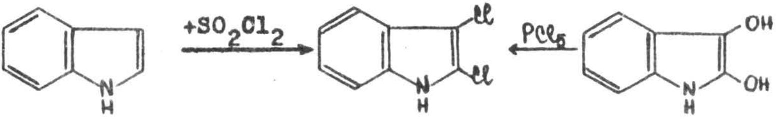
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(44)

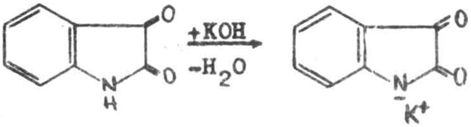




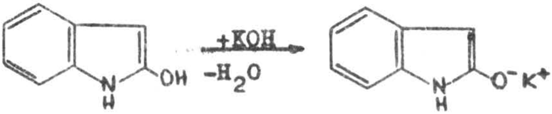
(45)



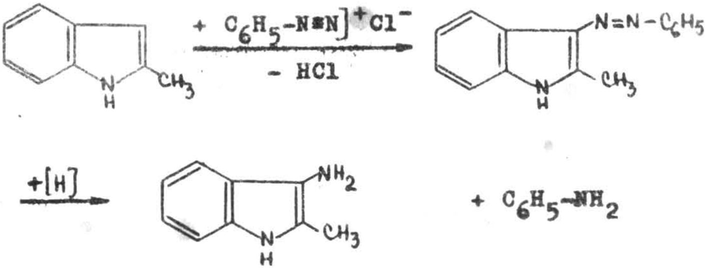
(46) a)



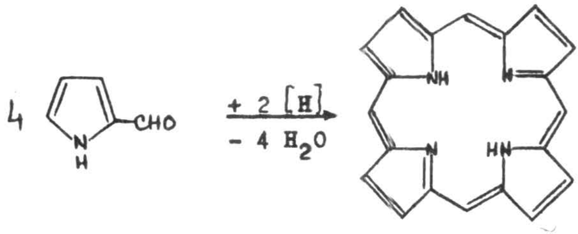
b)

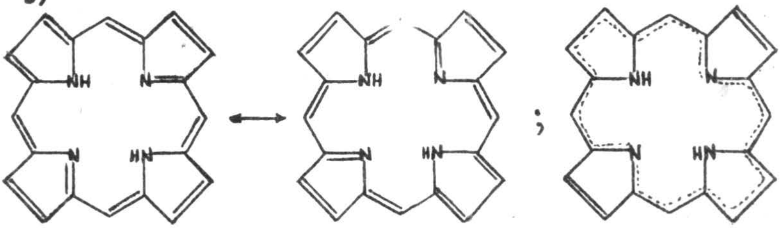


(47)

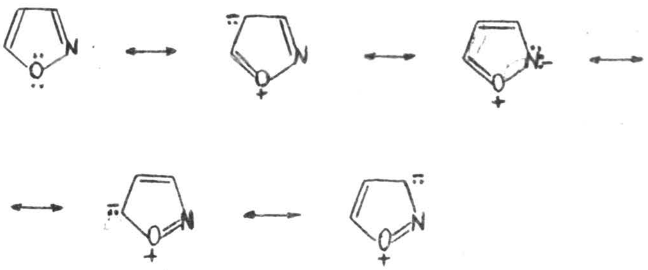


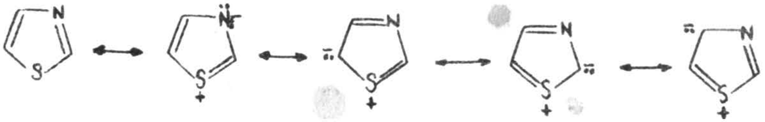
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(48) a) 

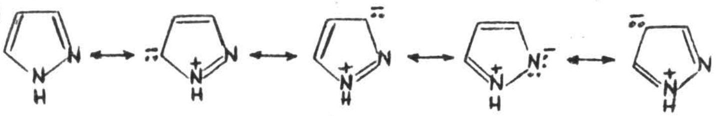
b) 

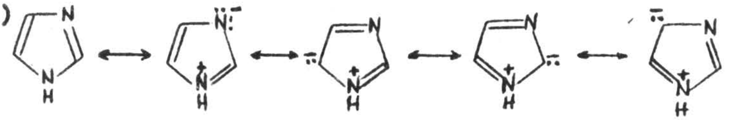
c) porfina dă reacţii de substituţie electrofilă (nitrare, sulfonare, alchilare etc.); are stabilitate termică mare. Are energie de conjugare mare (aproximativ 250 Kcal/mol).

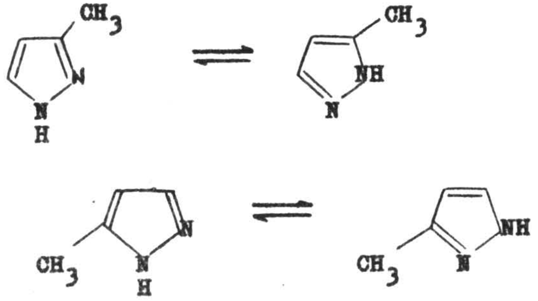
(49) a) 

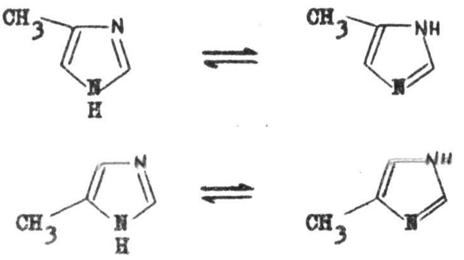
b) 

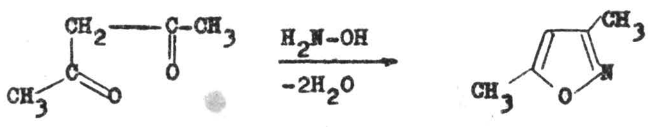
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

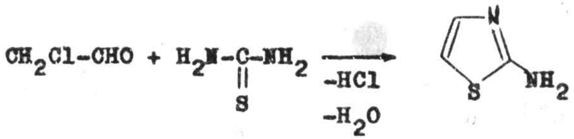
c) 

d) 

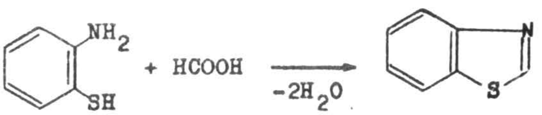
(50) a) 

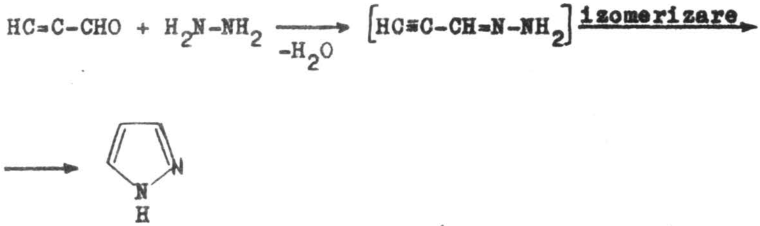
b) 

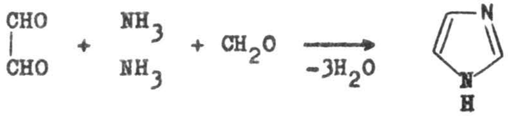
(51) a) 

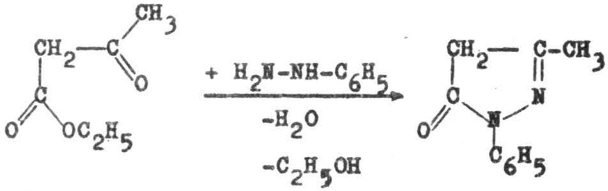
b) 

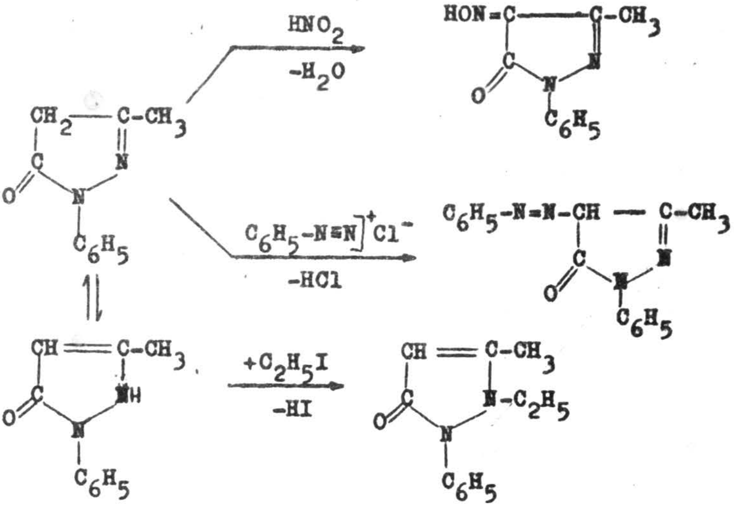
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) 

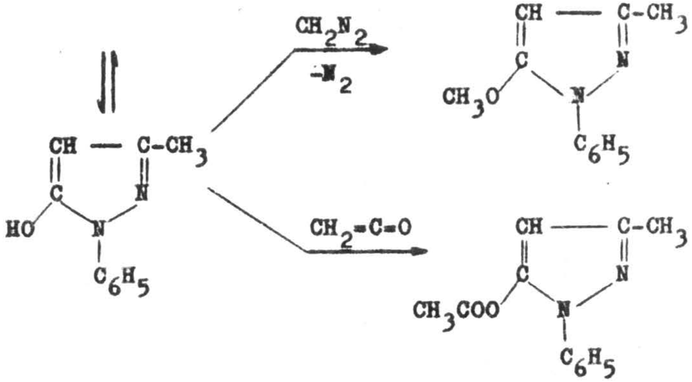
d) 

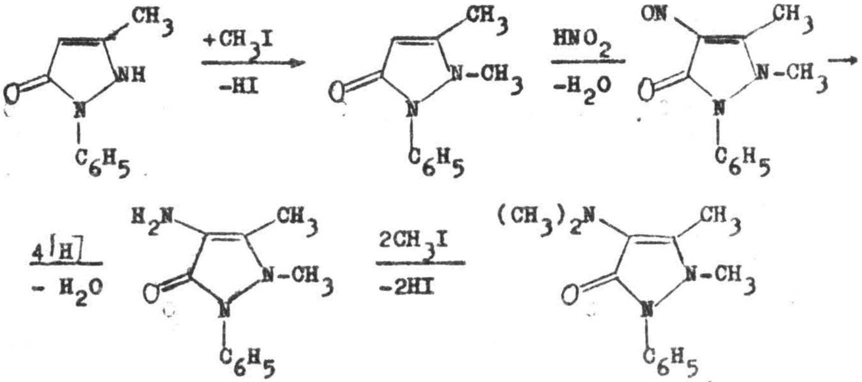
e) 

(52) 

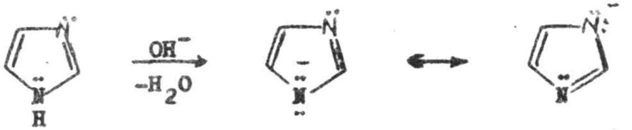
(53) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

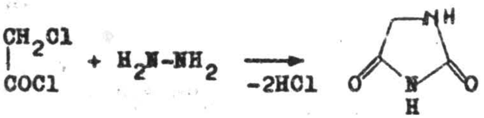


(54) 

piramidon

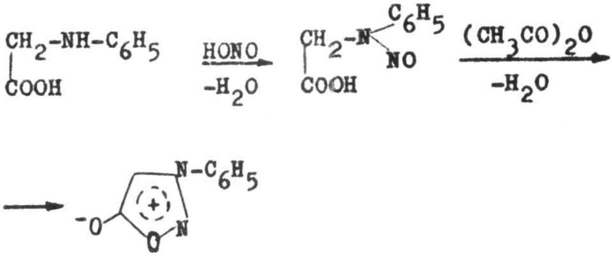
(55) 

Imidazolul dă ușor reacții de substituție electrofilă (halogenare, nitrare, sulfonare etc.) în pozițiile 4 sau 5. Anionul derivat de la imidazol are o reactivitate mai mare decât imidazolul în reacțiile SE - care au loc în poziția 2.

(56) 

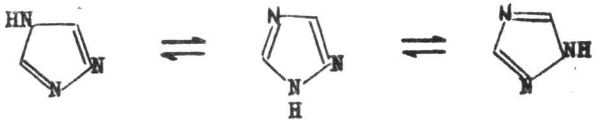
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(57)



N-fenilsidnona

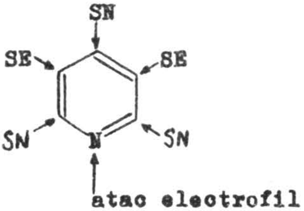
(58)



(59)

Piridina reacţionează mai greu decât benzenul în reacţiile de substituţie electrofilă, dar dă mai uşor reacţii de substituţie nucleofilă. In cazul piridinei - spre deosebire de benzen - introducerea primului substituent este orientată (SE în poziţia 3 şi SN în poziţia 2)

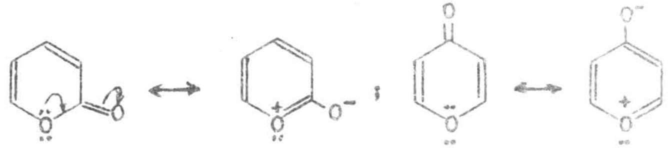
(60)



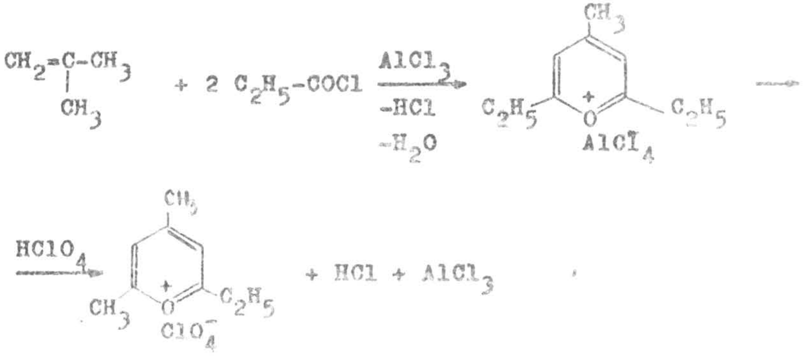
(61) α- şi γ-Piranul sunt enoli eteri cu caracter puternic nesaturat, instabili.

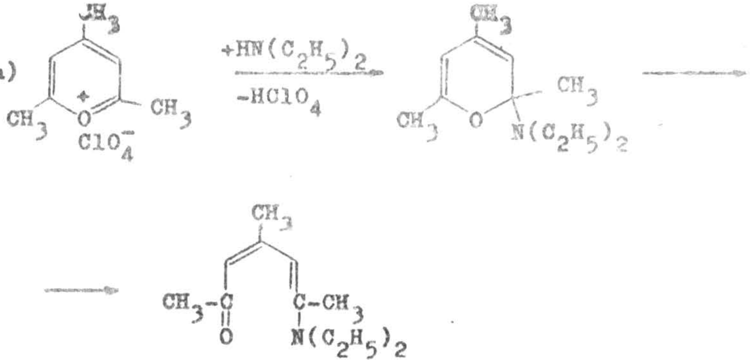
Sărurile de piriliu îndeplinesc condiţiile unui sistem heteroaromatic stabil.

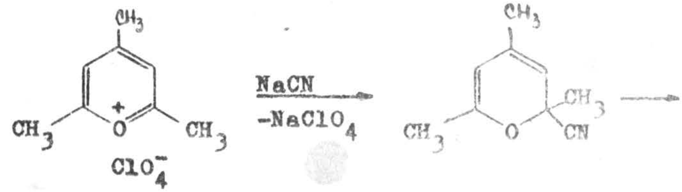
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(62) 

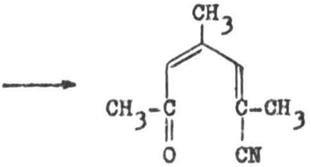
(63)

(64) 

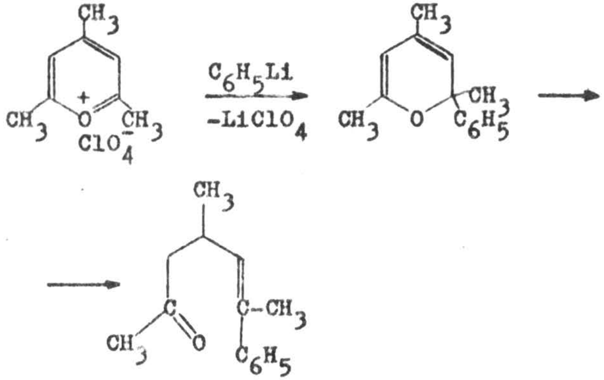
(65) a) 

b) 

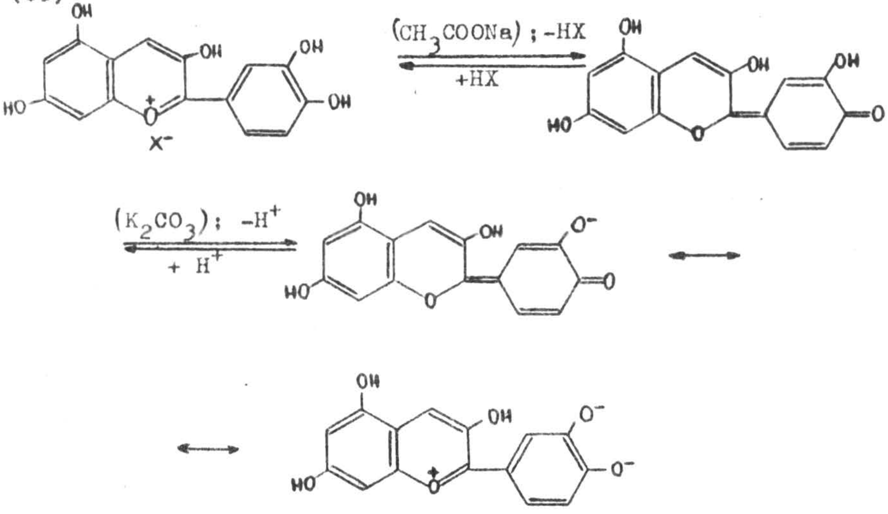
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



c)



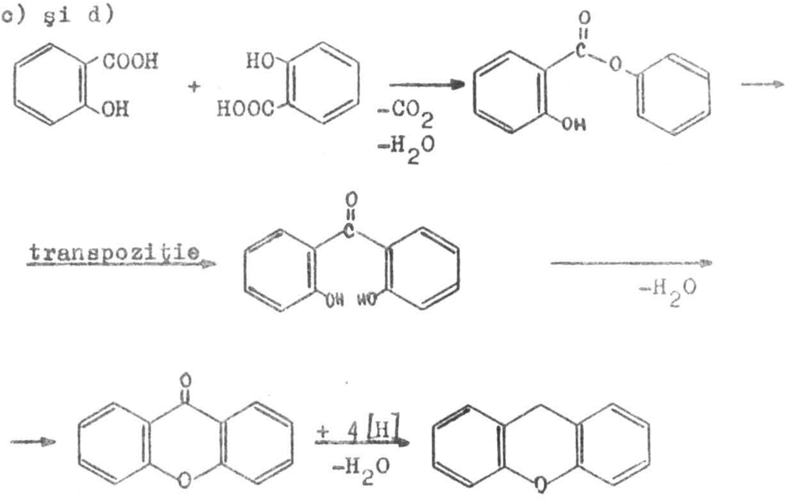
(66)



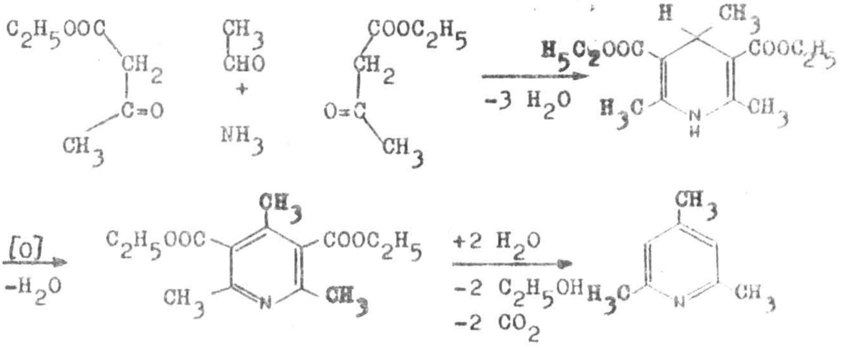
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(67) c) şi d)

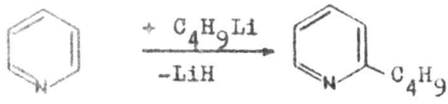
(68)



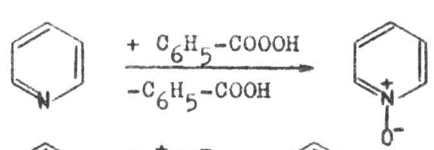
(69)



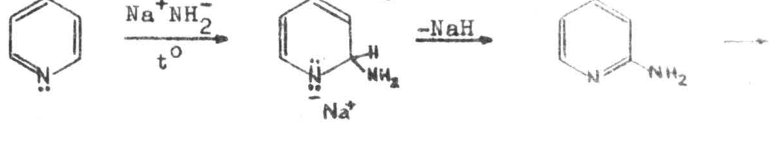
(70)



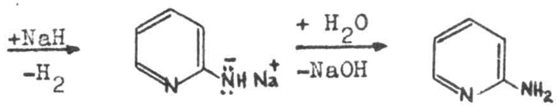
(71) a)

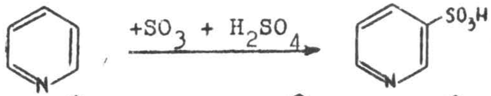


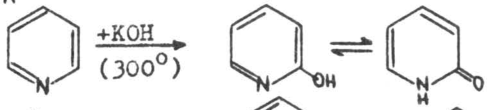
b)

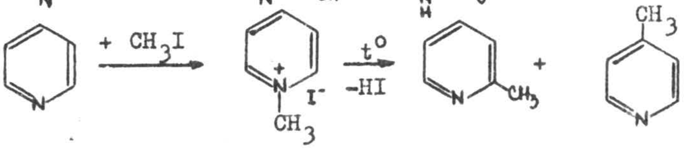


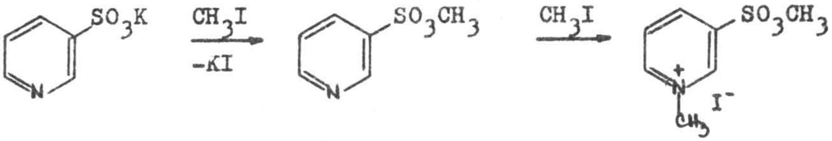
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

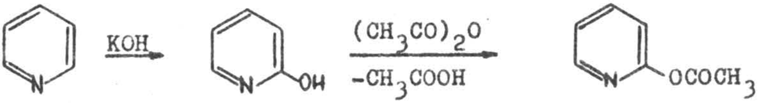


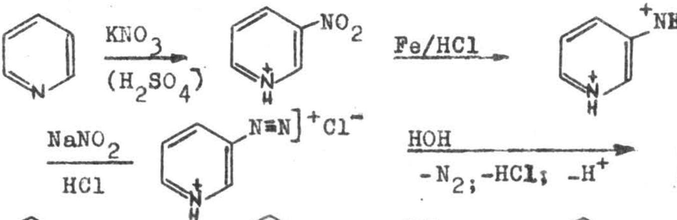
c) 

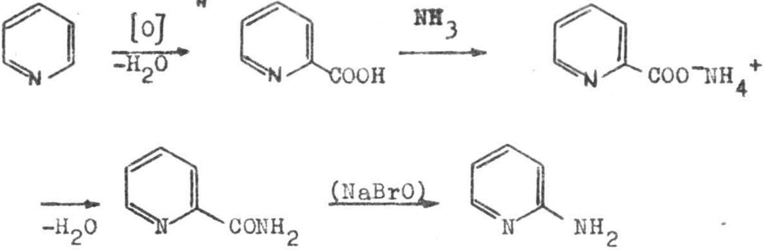
d) 

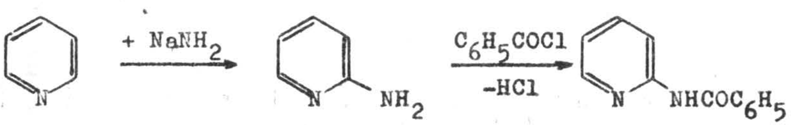
e) 

(72) 

(73) a) 

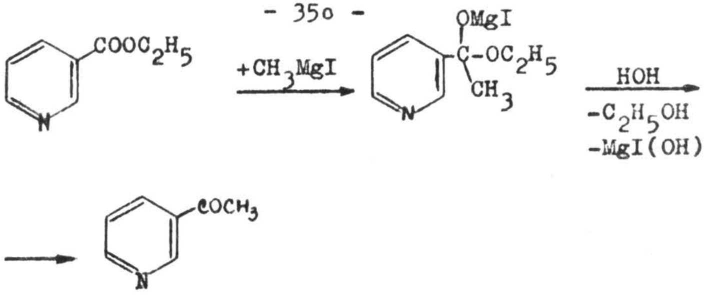
b) 

c) 

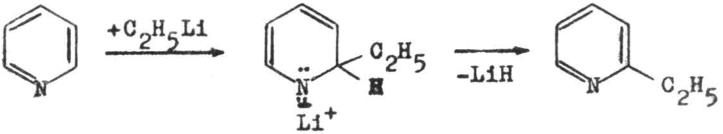
d) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

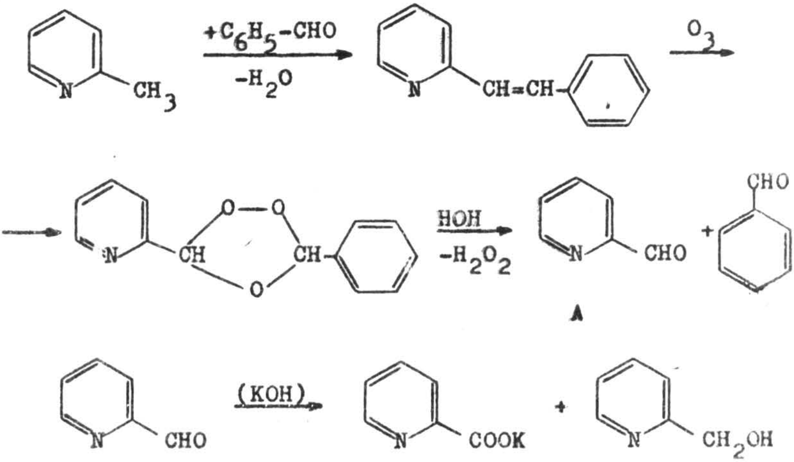
e)



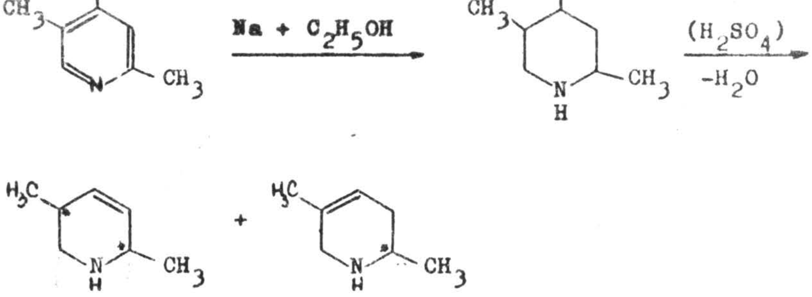
(74)



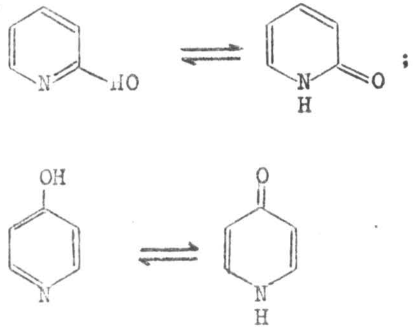
(75)



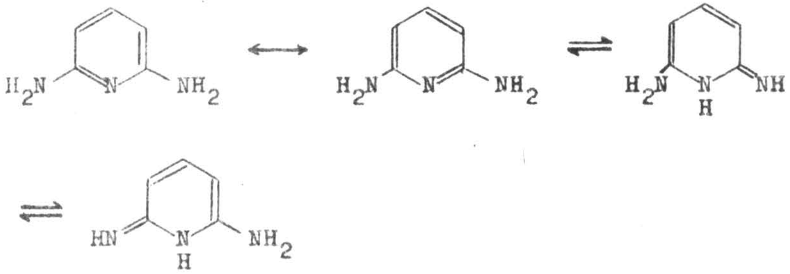
(76)



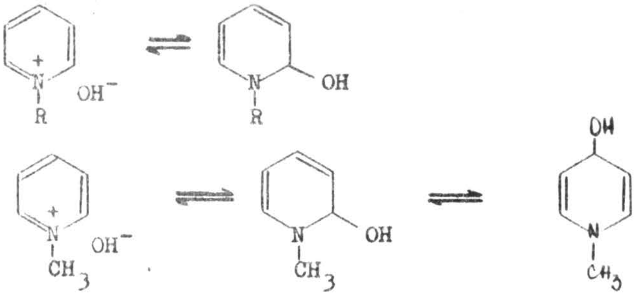
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(77) 

(78) a)

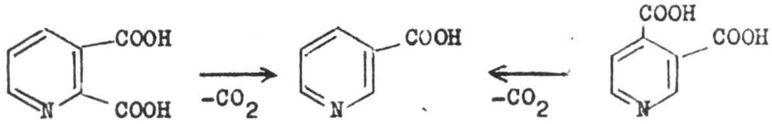
b) 

c)

(79) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

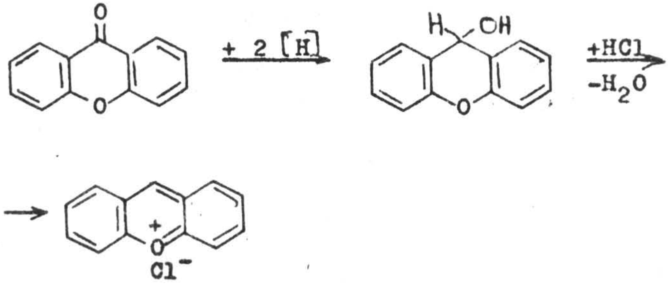
(80)



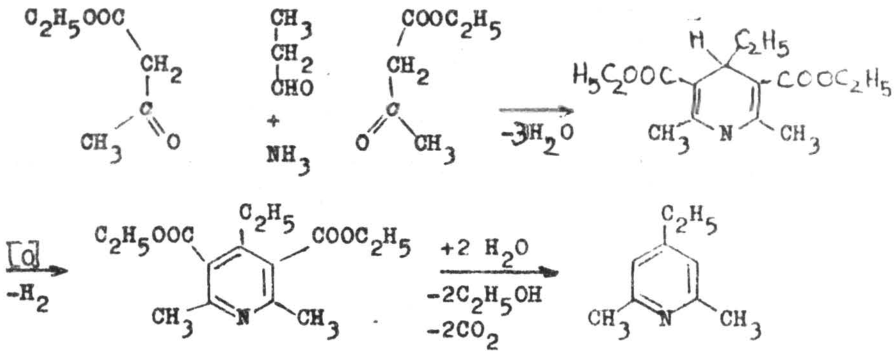
(81)

Xantona reacţionează cu compuşi organomagnezieni şi poate fi redusă (reacţii normale ale grupei carbonil) dar nu reacţionează cu hidrazina, hidroxilamina etc.

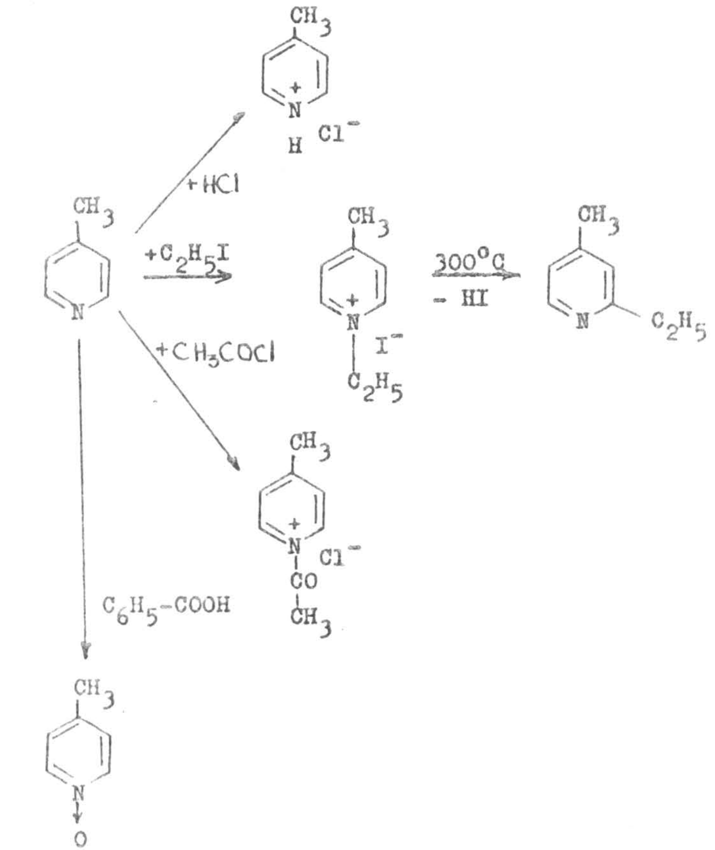
(82)



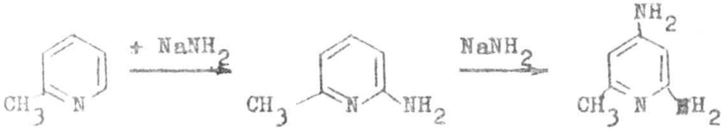
(83)

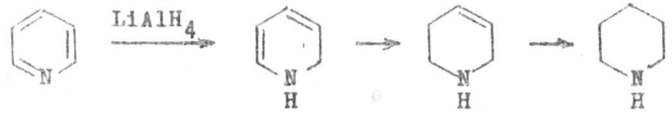


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

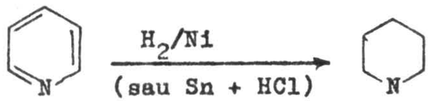
(84) 

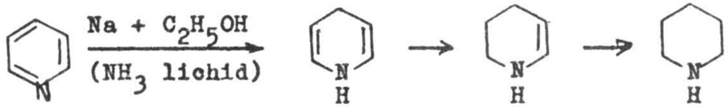
(85) In mediu puternic acid (mediu în care se face nitrarea şi sulfonarea) piridina se transformă în ioni de piridiniu care îngreunează substituţia electrofilă

(86) 

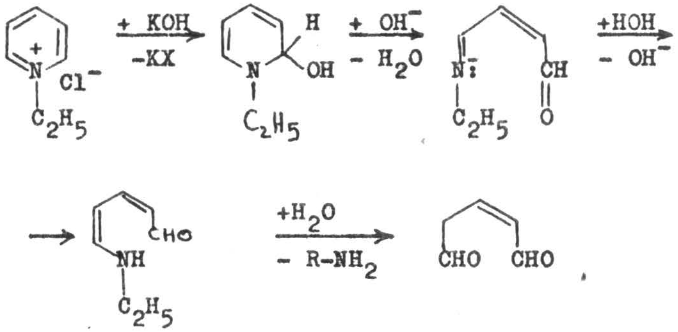
(87) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

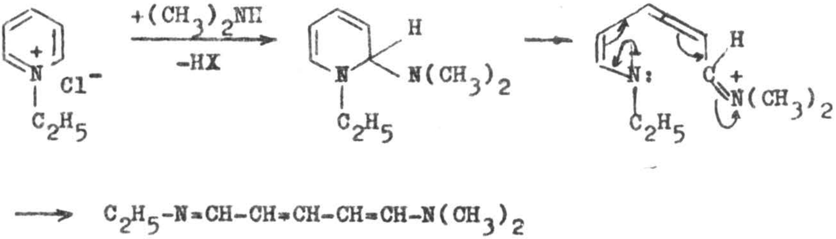




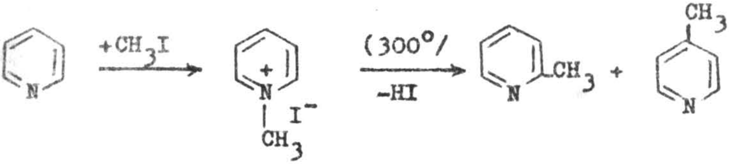
(88) a)



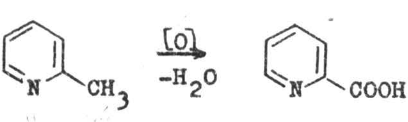
b)



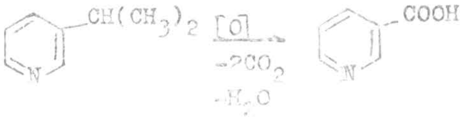
(89)

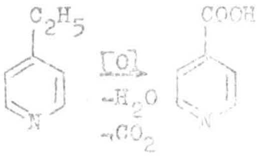


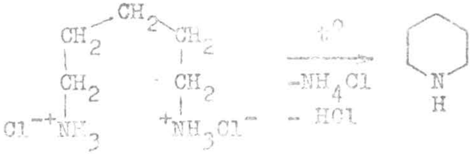
(90) a)

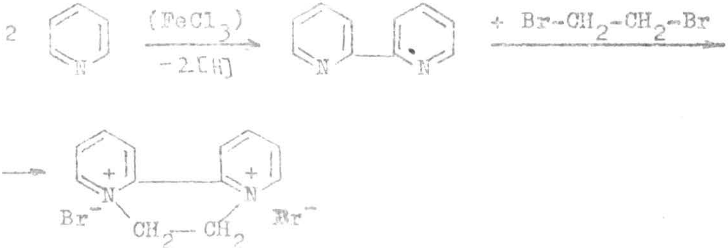


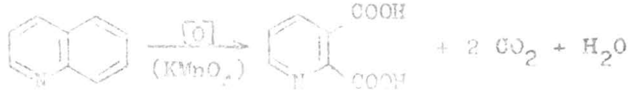
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

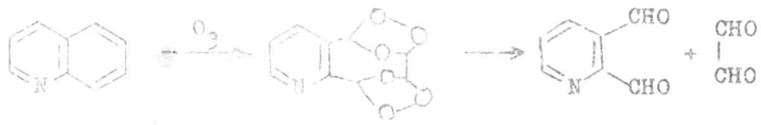
b) 

c) 

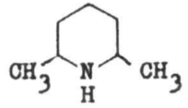
(91) 

(92) 

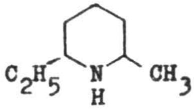
(93) 



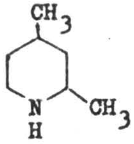
(94)

(95) a) 

- izomerul cis $\longrightarrow$ mezoformă
- izomerul trans $\longrightarrow$ 2 enantiomeri

b) 

- 3 centri chirali $\longrightarrow$ 2^3 izomeri optici

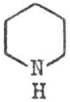
c) 

- 3 centri chirali $\longrightarrow$ 2^3 izomeri optici

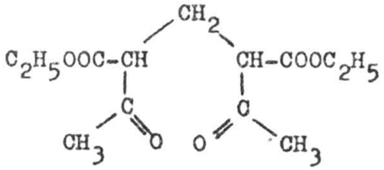
(96) a) $Br-(CH_2)_3-Br \xrightarrow[-\ KBr]{2\ KCN} \underset{A}{CN-(CH_2)_3-CN} \xrightarrow{Na/C_2H_5OH}$

$\longrightarrow H_2N-(CH_2)_5-NH_2 \xrightarrow{2\ HCl} Cl^- H_3\overset{+}{N}-(CH_2)_5-\overset{+}{N}H_3Cl^- \xrightarrow{t^o}$

$\longrightarrow$

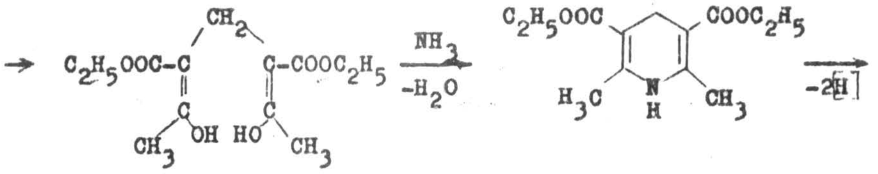
b) $H_2N-(CH_2)_5-Cl \xrightarrow{t^o}$  $+\ HCl$

c) $CH_2O + 2\ CH_3CO-CH_2-COOC_2H_5 \longrightarrow$

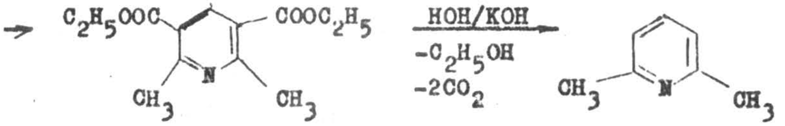
$\longrightarrow$  $\xrightarrow{\text{enolizare}}$

B

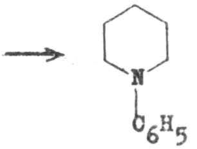
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



C

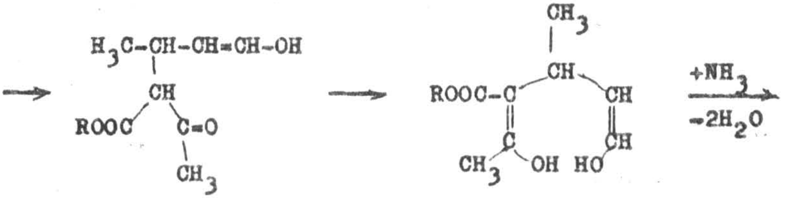


d) $Br-(CH_2)_5-Br \xrightarrow{C_6H_5-NH_2} C_6H_5-\overset{+}{N}H_2-(CH_2)_5-\overset{+}{N}H_2-C_6H_5 \ (2\,Br^-) \xrightarrow{t^o}$

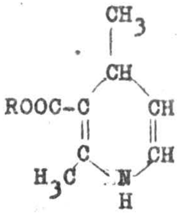


$+ \ C_6H_5-\overset{+}{N}H_3Br^- \ + \ HBr$

e) $CH_3-CH=CH-CHO + CH_3-CO-CH_2-COOR \xrightarrow{\text{aditie 1,4}}$



A B



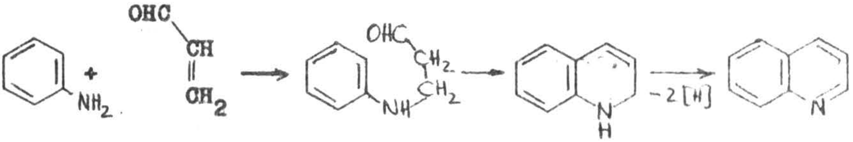
C

(98) a) benzo[b] piridina

b) benzo[c] piridina

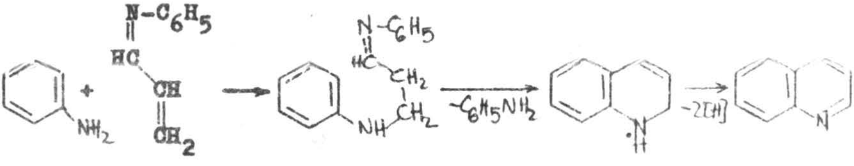
c) dibenzo[b,c] piridina

(99) a) Sinteza Skraup a nucleului chinolic se realizează prin reacţia dintre anilină şi glicerină, la cald, în prezenţa acidului sulfuric şi a unui agent oxidant slab cum este nitrobenzenul. Reacţia de condensare din prima etapă are loc prin atacul nucleofil al anilinei la acroleină formată din glicerină prin acţiunea acidului sulfuric la cald:

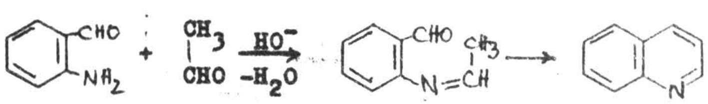


Succesiunea reacţiilor chimice ce au loc în sinteza Skraup s-a dovedit a fi următoarea:

$$CH_2{=}CH{-}CHO + H_2N{-}C_6H_5 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}N{-}C_6H_5 + H_2O$$

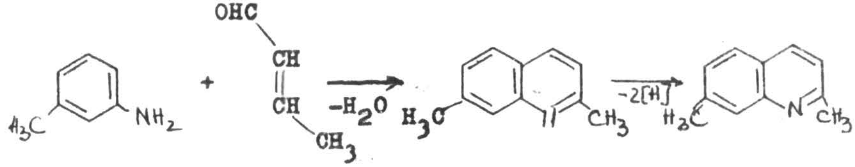


Reacţia Skraup poate fi aplicată aminelor aromatice cu diferiţi substituenţi în nucleu.

b) 

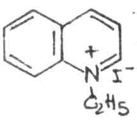
Această modalitate de obţinere a chinolinei este cunoscută sub numele de sinteza Friedländer

(100)

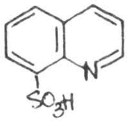


(101) **Produşii obţinuţi în reacţiile chinolinei cu reactivii indicaţi sunt:**

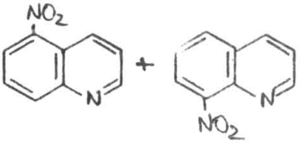
a)



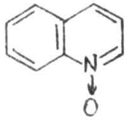
b)



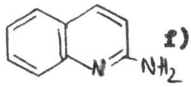
c)



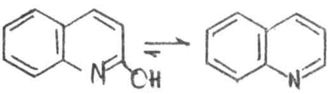
d)



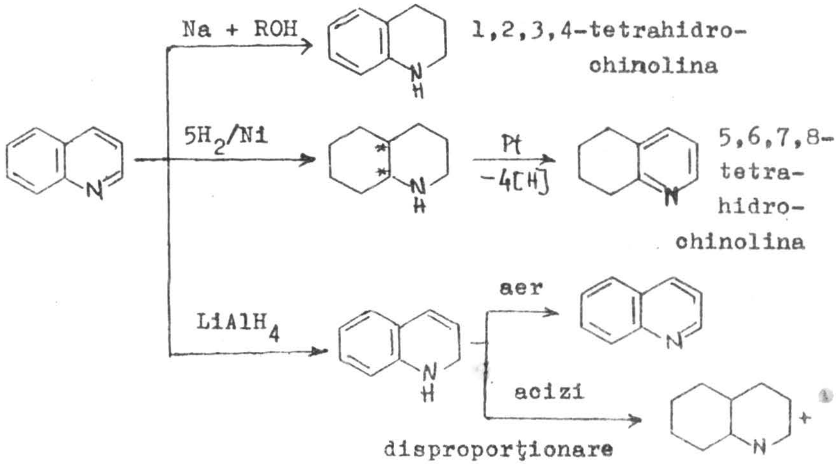
e)



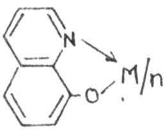
f)



(102)



(103)



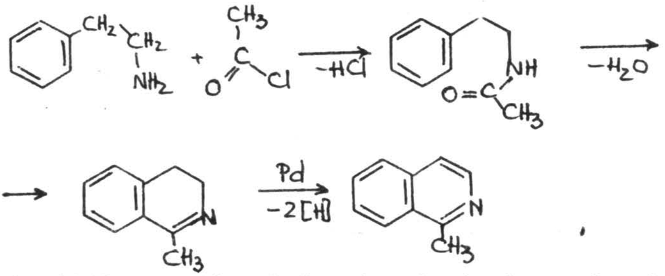
M = Ca, Mg, Al etc

n = valenţa metalului

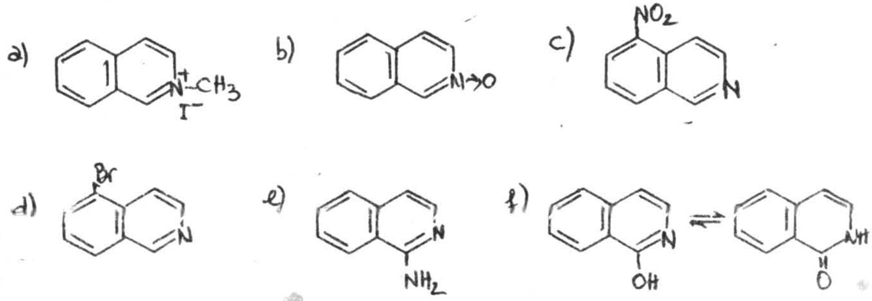
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(104)

(105) O metodă generală de sinteză a nucleului izochinolinic pornește de la β-fenil-etilamină și halogenuri acide prin ciclizarea aminei acilate urmată de dehidrogenare în prezența unui catalizator (paladiu depus pe cărbune)

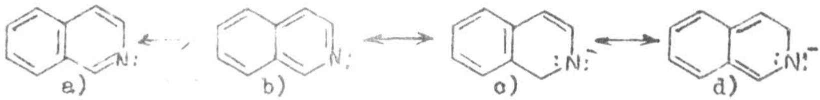


(106) Produșii de reacție obținuți prin tratarea izochinolinei cu reactivii indicați sînt:

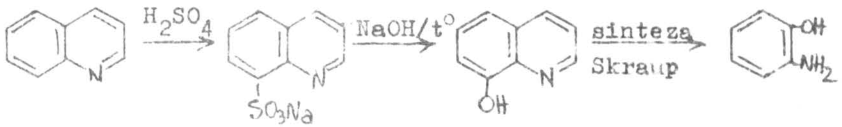


(107) Existența atomului de azot, care prin electronegativitatea sa și deplasările electronice pe care le determină explică de ce în izochinolină reacțiile de substituție nucleofilă au loc ușor în nucleul piridinic, iar reacțiile de substituție electrofilă au loc greu în nucleul benzenic.

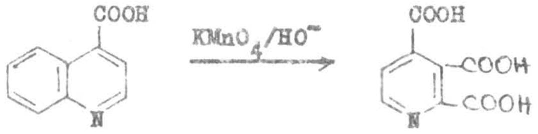
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(108) 

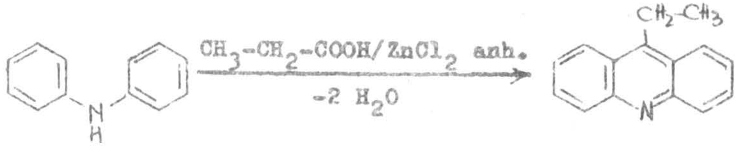
Dintre structurile mezomere ale izochinolinei, ponderea cea mai mare o are structura „c" care explică de ce reacţia de substituţie nucleofilă are loc predominant în poziţia 1; structura „d" este foarte puţin probabilă, deoarece nucleul benzenic are o structură o-chinoidică, foarte instabilă spre deosebire de structura „c" în care există un nucleu benzenic pur.

(109) 

acidul chinolin 8-sulfonic

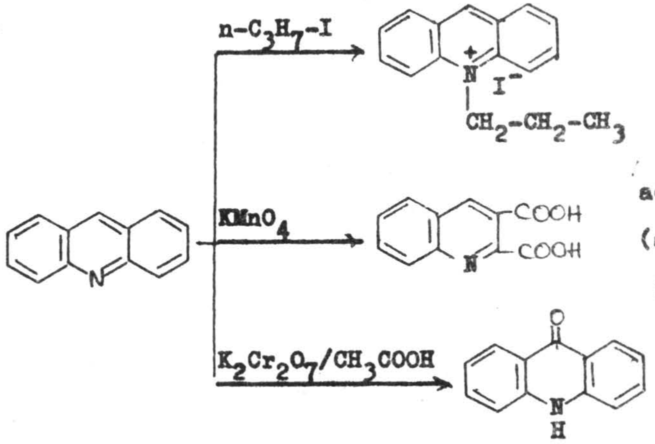
(110) 

acidul chinolin
4-carboxilic
(acid cinconinic)

(111) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(112)



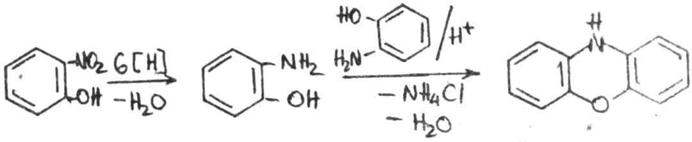
acid acridinic

(acid chinolin

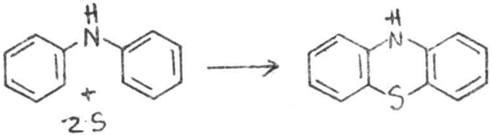
2,3-dicarboxilic)

acridona

(113)

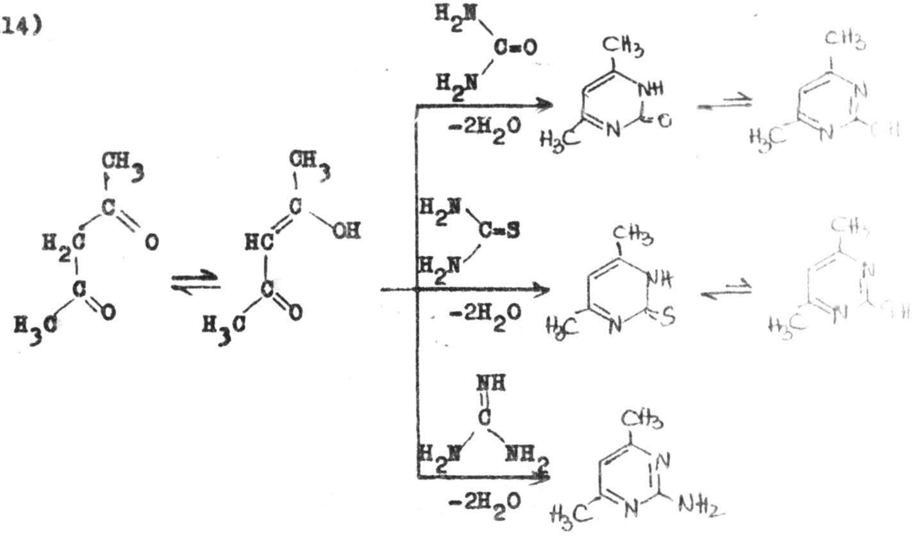


fenoxazina

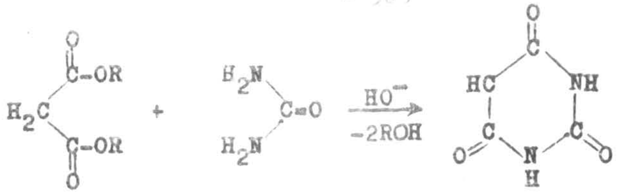


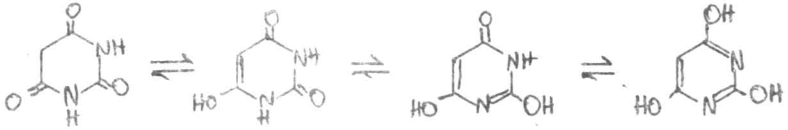
fenotiazina

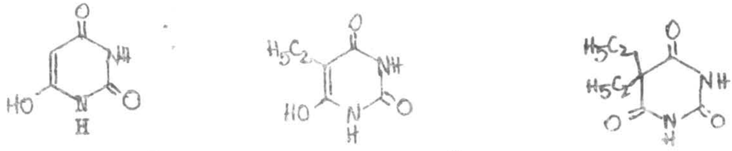
(114)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(115) 

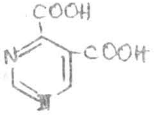
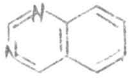
(116) 

(117) 

$K_a = 10,5\ 10^{-5}$ $K_a = 3,8\ 10^{-5}$ $K_a = 3,7\ 10^{-8}$

Constantele de aciditate caracteristice celor trei compuşi indică faptul că aciditatea acidului barbituric (cât şi a acidului 5-etilbarbituric) este determinată de existenţa unui atom de hidrogen la atomul de carbon din poziţia 5, care permite realizarea unei structuri enolice.

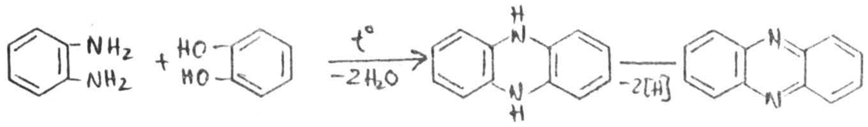
Acidul 5,5-dietilbarbituric nu poate exista în formă enolică, aciditatea sa datorându-se în exclusivitate grupelor NH din moleculă.

(118)  

acidul pirimidin 4,5-dicarboxilic

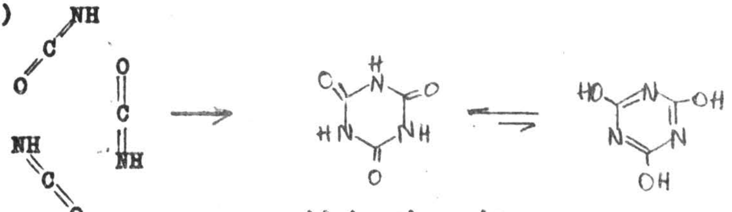
chinazolină

(119)



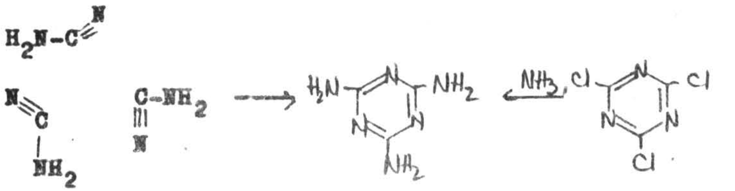
fenazina

(120) a)



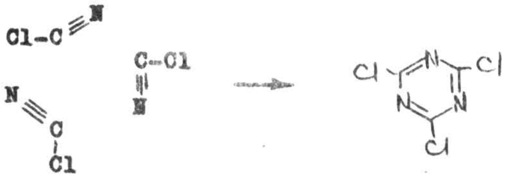
acid izocianuric

b)



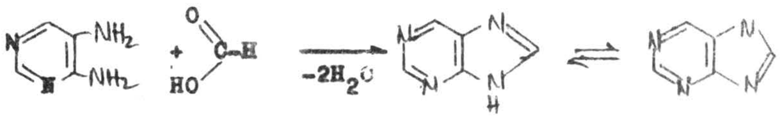
melamina

c)

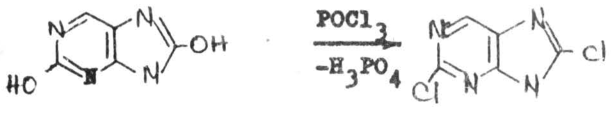


clorocian clorură de cianuril

(121)



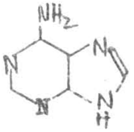
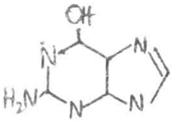
(122)



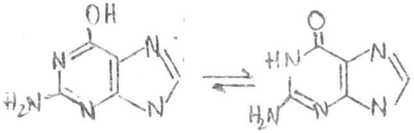
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(123)

hipoxantina

 ; 

adenină guanină

(124) 

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RASPUNSURI - COLORANTI

(1) In molecula substanţelor colorate se găseşte una sau mai multe grupări - numite cromofori - capabile să determine absorbţii de radiaţii în domeniul ultraviolet şi vizibil.

(2) Substanţele colorate - numite cromogeni - se transformă în coloranţi prin introducerea în moleculă a unor grupe numite auxocromi care au rolul de a fixa colorantul pe fibră (sau alt material); în plus auxocromii modifică atât poziţia cât şi intensitatea radiaţiei absorbite.

(3) Vezi (1) şi (2)

(4) Grupe cromofore: $-NO_2$; $-NO$; $-N{=}N-$; $-\underset{\downarrow O}{N}{=}N-$; etc

Grupe auxocrome: $-OH$; $-NH_2$; $-NHR$; $-NR_2$

(5) După structura chimică principalele clase de coloranţi sunt: a) coloranţi nitrozo; b) coloranţi nitro; c) coloranţi azoici; d) coloranţi azometinici; e) coloranţi diarilmetanici; f) coloranţi triarilmetanici; g) coloranţi chinonionici; h) coloranţi antrachinonici; i) coloranţi xantenici; j) coloranţi acridinici; k) coloranţi azinici; l) coloranţi indigoizi; m) coloranţi ftalocianinici; n) coloranţi cu sulf.

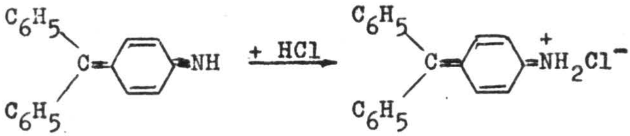
(6) După proprietăţile tinctoriale coloranţii se împart în: a) coloranţi acizi; b) coloranţi bazici; c) coloranţi de mordant; d) coloranţi substantivi; e) coloranţi direcţi; f) coloranţi de dispersie; g) coloranţi reactivi; h) pigmenţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

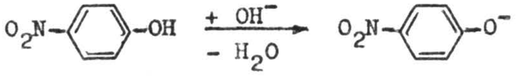
(7) Extinderea sistemului de duble legături conjugate creşte de la A la C determinând o deplasare batocromă în acelaşi sens.

(8) Conjugarea aromatică extinsă pe întreaga moleculă este prezentă numai în fluorenonă (molecula este plană) nu şi la antronă (substanţă incoloră).

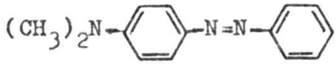
(9) Transformările:

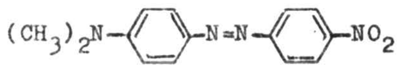


şi respectiv



sunt însoţite de un efect batocrom, favorizând conjugarea electronilor .

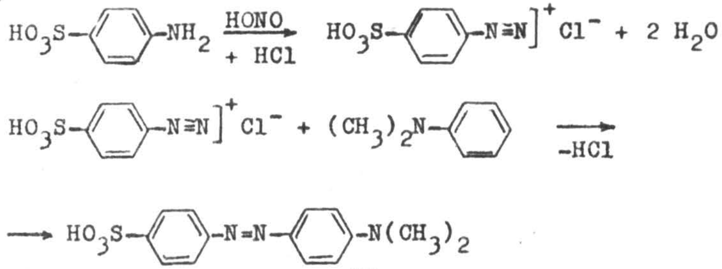
(10)  este galben, iar

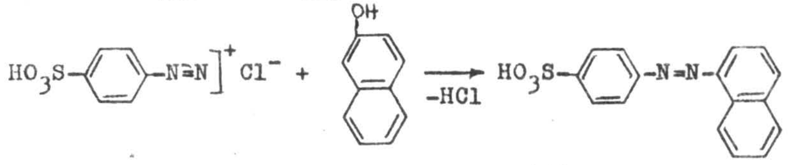
 este roşu, deoarece în ultimul caz are loc o deplasare de electroni mai accentuată (un efect batocrom mai pronunţat).

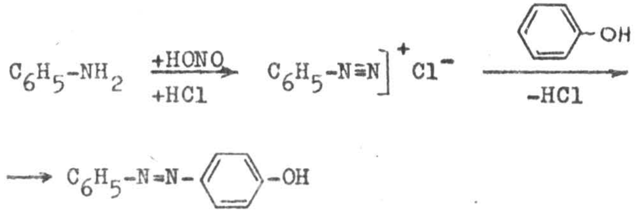
(11) La complexarea alizarinei (de culoare galbenă-portocalie) se produce un efect batocrom (complexul alizarinei cu ioni de Al este roşu).

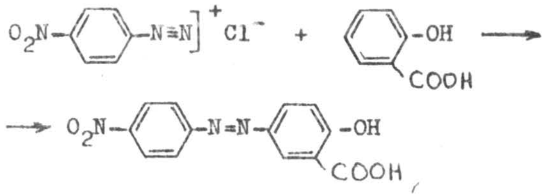
In cazul complexării 3-carboxi-4-hidroxi-4'-nitroazobenzenului culoarea nu se modifică prea mult deoarece chelatul se realizează pe baza electronilor neparticipanţi din sistemului conjugat.

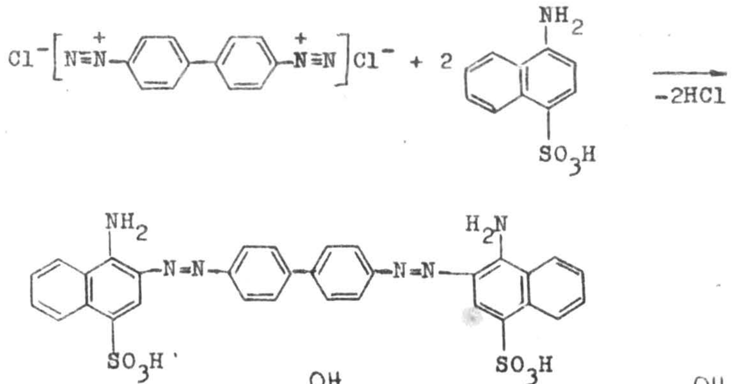
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

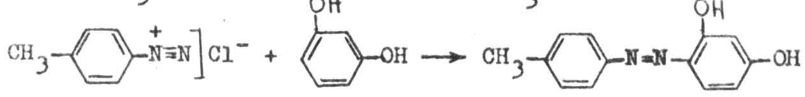
(12) a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

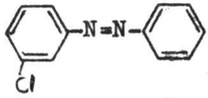
f) 

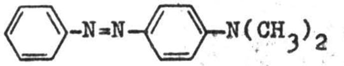
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

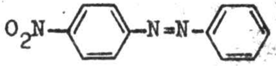
(13) b, c și e

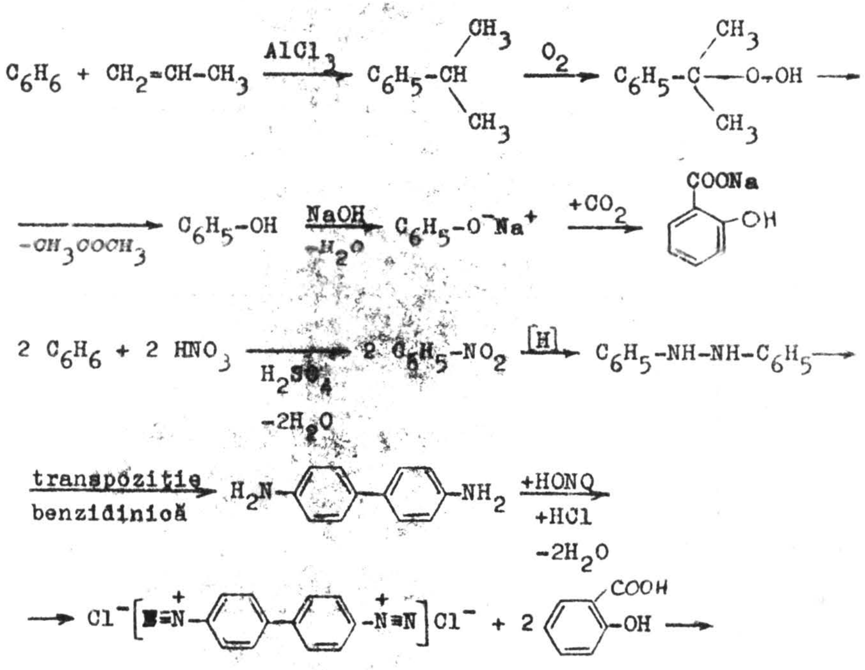
(14) - componente de diazotare: a) anilina; b) N-acetil-p-fenilendiamina; c) p-nitroanilina; d) 2-nitro-4-metil-anilina; e) 2,4-dimetilanilina; f) acid 2-amino-5-nitro-benzensulfonic.

- componente de cuplare: a) dimetilanilina; b) acid salicilic; c) metahidroxianisol; d) fenol; e) rezorcină; f) acid salicilic

(15) a) 

b)  - se poate obține și printr-o reacție de cuplare

c) 

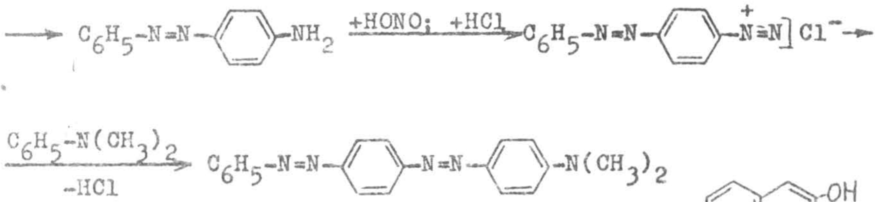
(16) 

Crisamina G

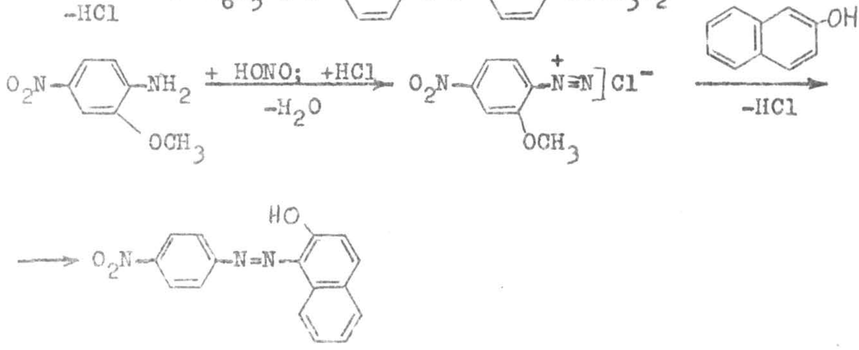
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(17) $C_6H_5{-}NH_2 + 2\ CH_3I \longrightarrow C_6H_5{-}N(CH_3)_2 + 2\ HI$

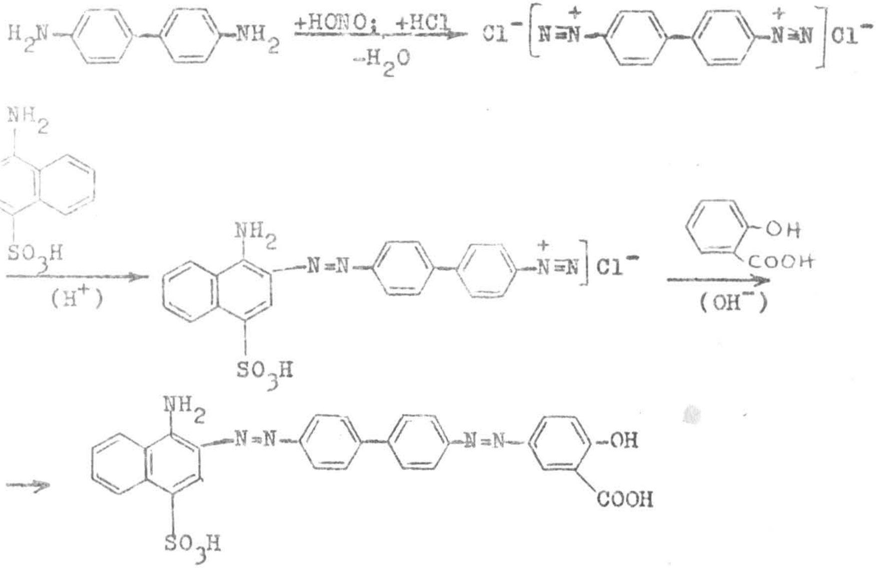
$$C_6H_5{-}NH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+HONO;\ +HCl} C_6H_5{-}\overset{+}{N}{\equiv}N]Cl^- \xrightarrow[-HCl]{C_6H_5-NH_2}$$



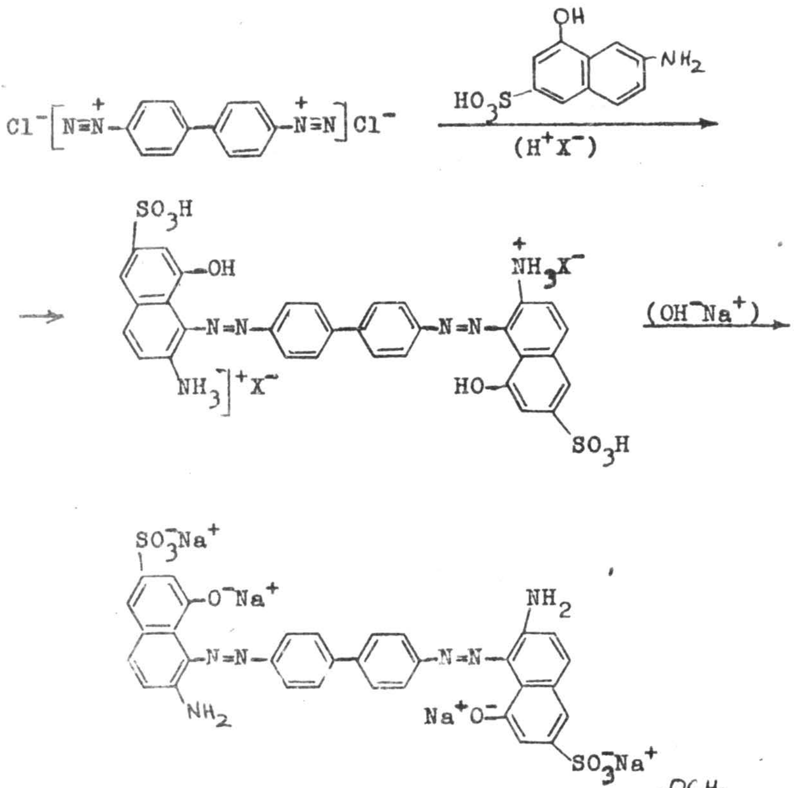
(18)



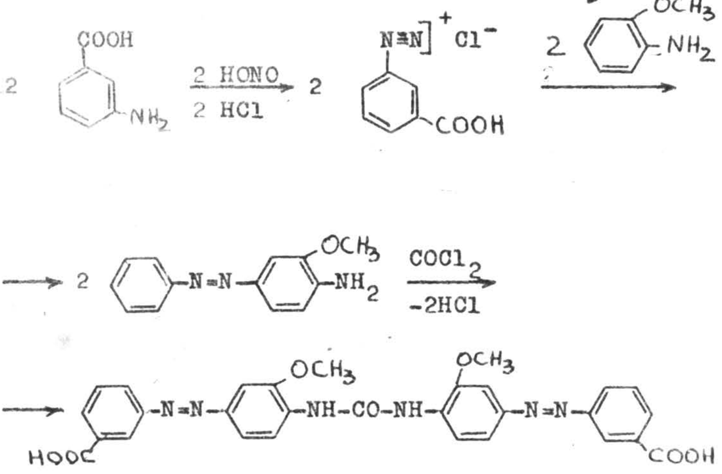
(19)



(20)

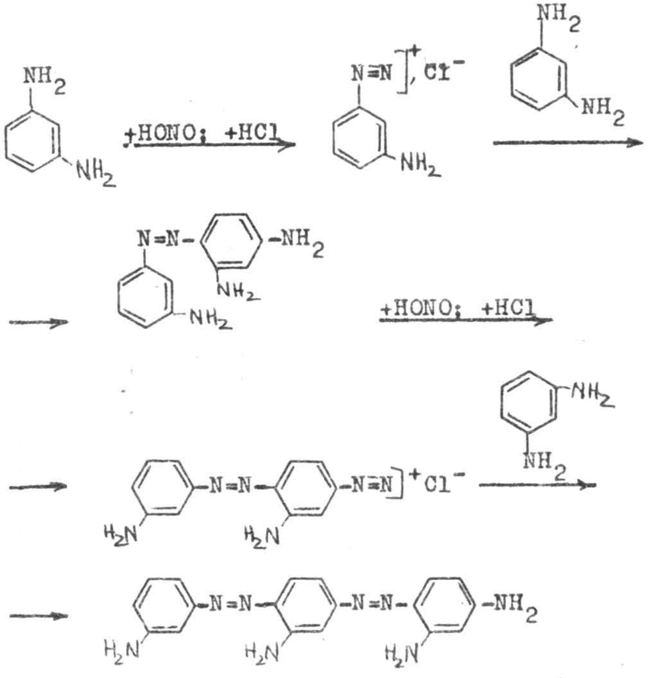


(21)



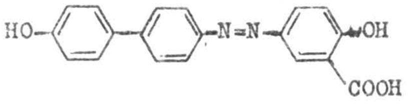
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

((22)



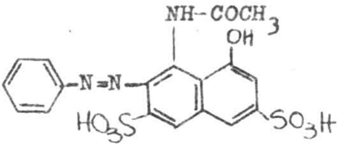
sau altă variantă

((23)

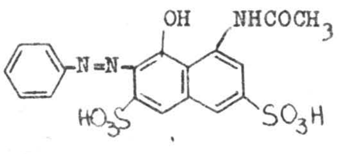


colorant de mordant

((24)

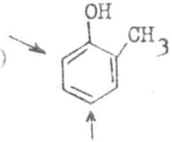
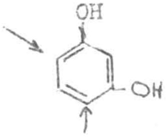


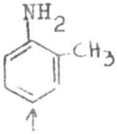
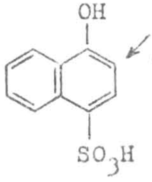
(obţinut prin cuplare în mediu acid) şi

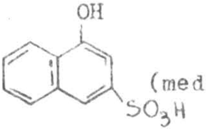
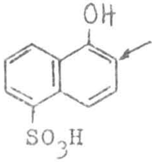


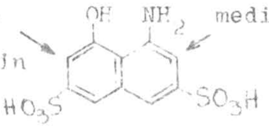
(obţinut prin cuplare în mediu bazic); colorant substantiv sau de mordant

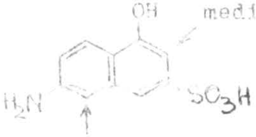
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(25) a)  (mediu acid); b)  (mediu bazic)

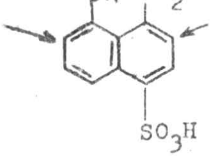
c)  (mediu bazic; d)  (mediu bazic)

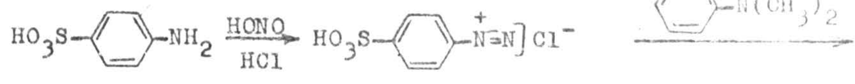
e)  (mediu bazic) f)  (mediu bazic)

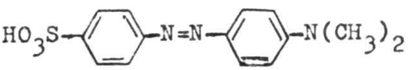
(26) a) mediu alcalin  mediu acid

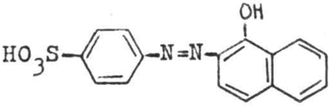
b)  mediu alcalin

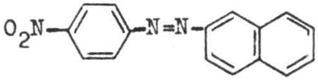
mediu acid

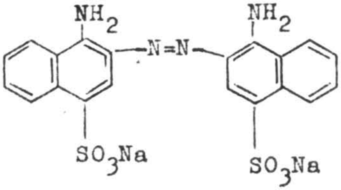
c) mediu bazic  mediu acid

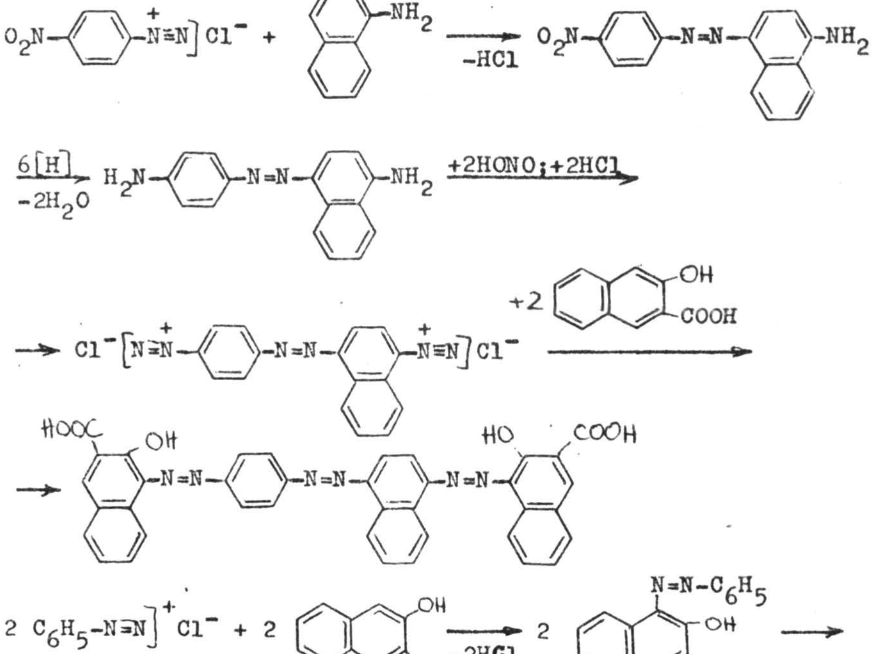
(27) 

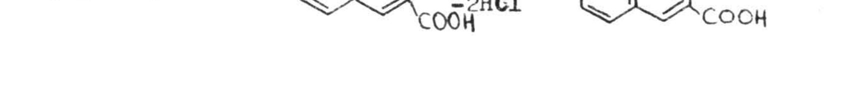


((28) 

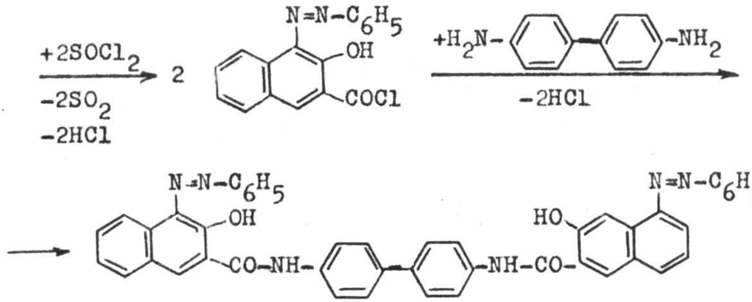
((29) 

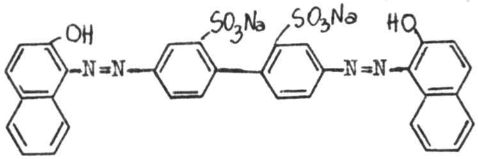
((30) 

((31) 

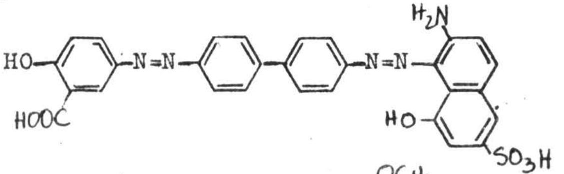
((32) 

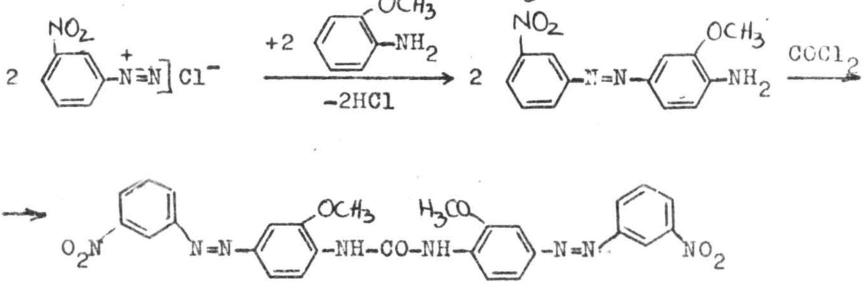
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

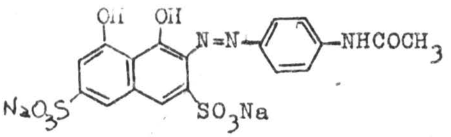


(33) 

Roşu acid rezistent G

(34) 

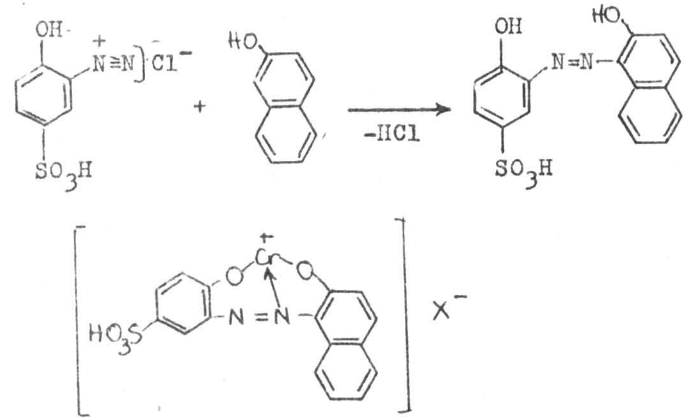
(35) 

(36) 

Violet acid 6

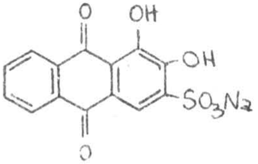
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(37)



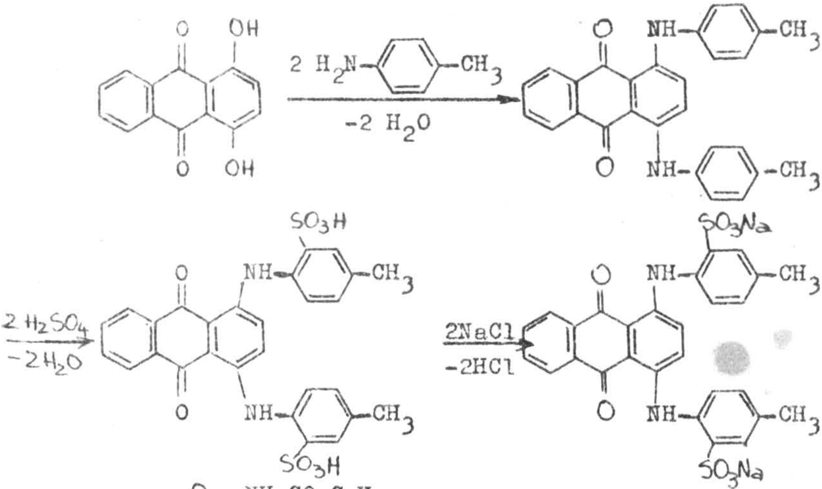
Efect batocrom şi rezistenţă mai mare la lumină

(38)

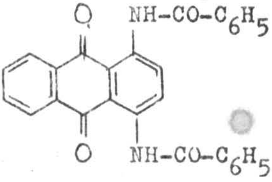


Roşu de alizarină S

(39)

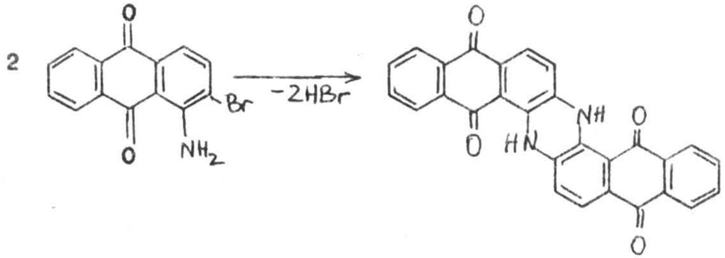


(40)



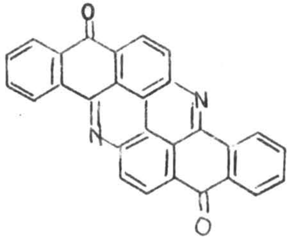
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(41)



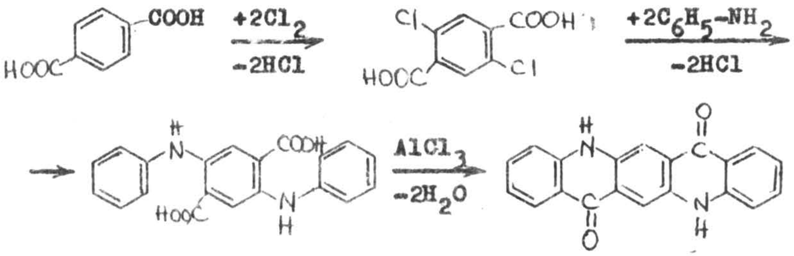
indantronă

(42)

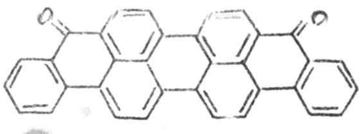


flavantrona

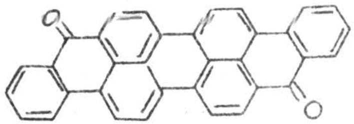
(43)



(44)

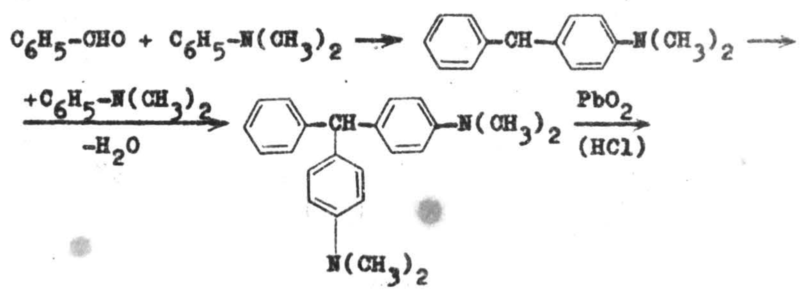


violantronă

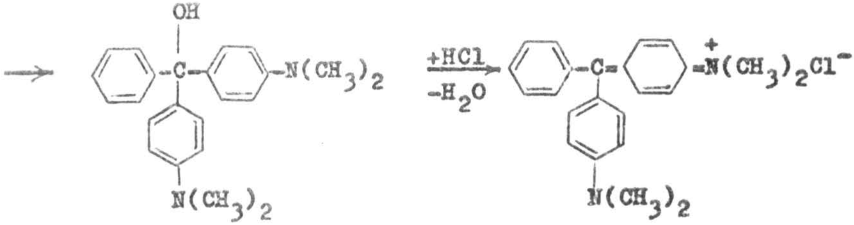


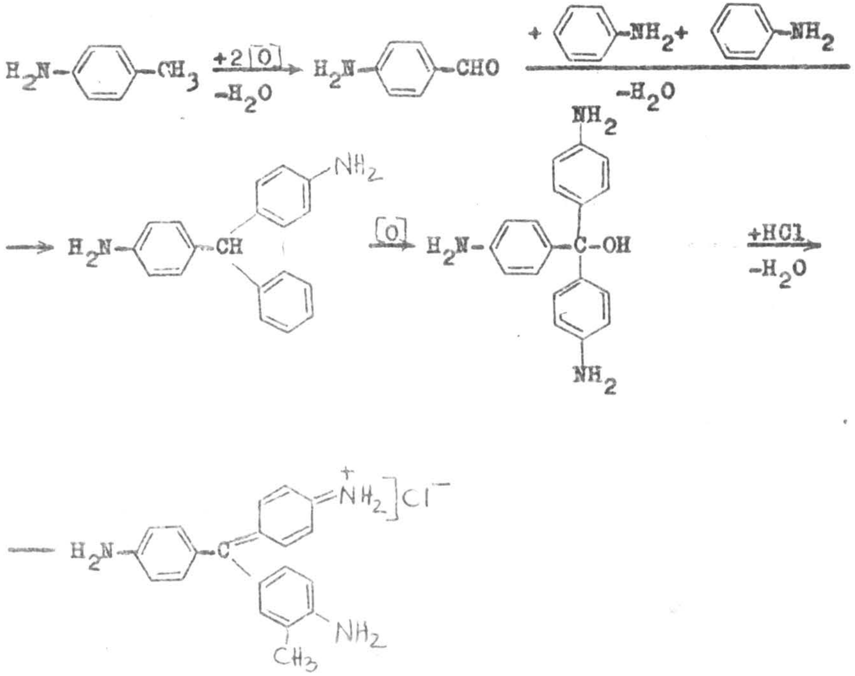
izoviolantronă

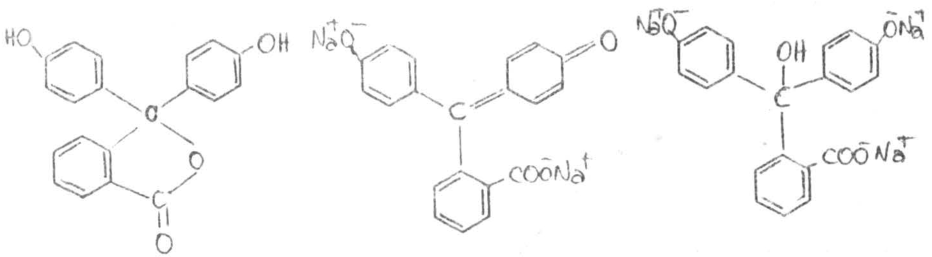
(45)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



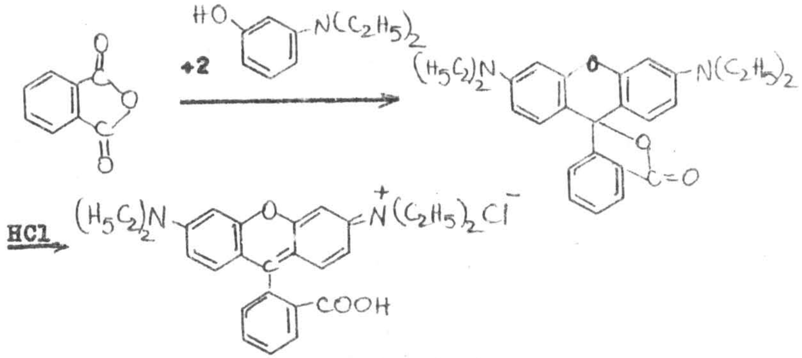
46) 

(47) 

mediu acid (incoloră) | mediu slab bazic (pH=8,4); (roşie) | mediu bazic puternic (incoloră)

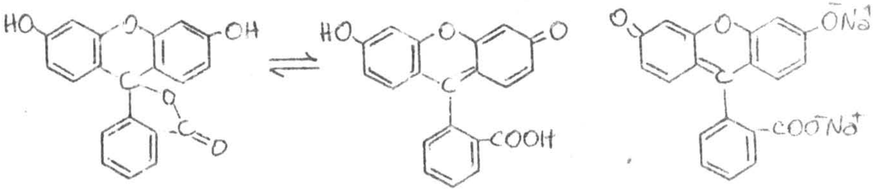
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(48)



Rodamina B

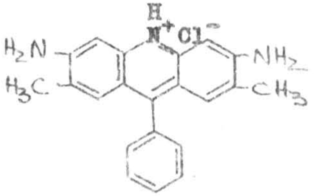
(49)



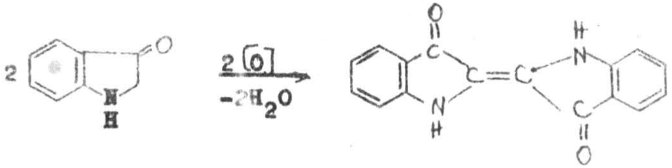
mediu neutru

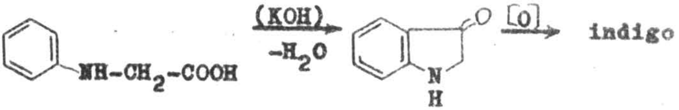
mediu bazic

(50)



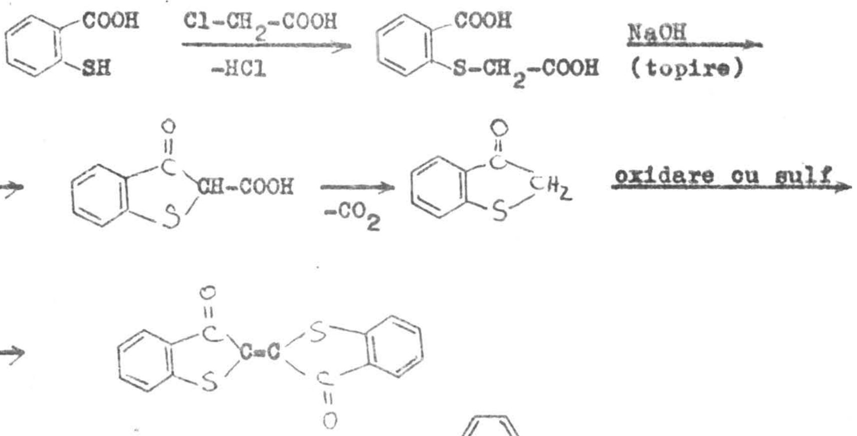
(51)



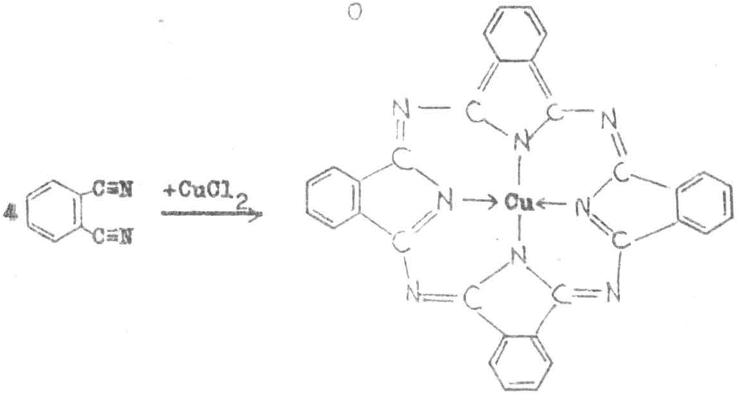


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(52)

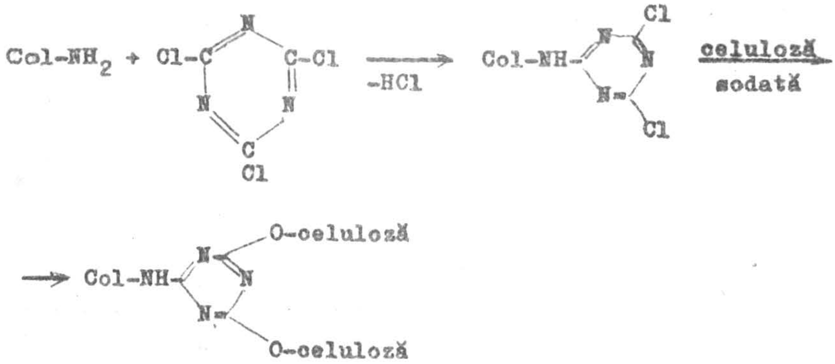


(53)



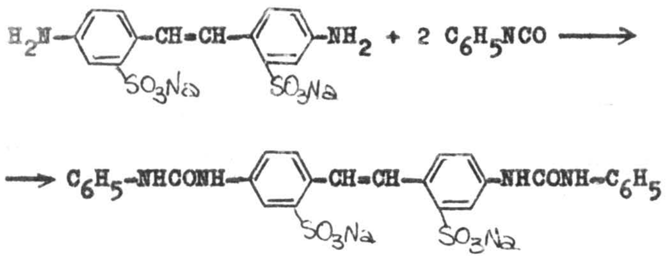
ftalocianina cuprică

(54)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(55)



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. C.D.Nenițescu, Chimie organică, vol. I și II ediția a VIII-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980
2. C.D.Nenițescu, Chimie generală, Ed. Didactică și pedagogică, București, 1972
3. M.Avram, Chimie organică, vol.I și II, Ed.Academiei R.S. România, București, 1983
4. F.Badea și F.Kerek, Stereochimia, Ed.Stiințifică, București 1974
5. S.Mager și M.Horn, Stereochimia compușilor organici, Ed.Dacia, Cluj-Napoca, 1984
6. F.Badea, Mecanisme de reacție în chimia organică, Ed. Stiințifică, București, 1973
7. J.B.Hendrickson, D.J.Cram și G.S.Hammond, Chimie organică, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1976
8. R.T. Morrison și R.N.Boyd, Organic Chemistry, ediția a IV-a, Allyn and Bacon, Boston, 1983
9. R.J.Fessenden și J.S.Fessenden, Organic Chemistry, Brooks/Cole Publishing Company Pacific Grove, California 1986
10. J.Mc.Murry, Fundamental of Organic Chemistry, Brooks/Cole Publishing Company Pacific Grove, California, 1986
11. Organicum (Chimie organică practică), Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1982
12. T.K.Veselovskaja, I.V.Machinskaya și M.M.Przhiyalgovskaya, Problems and Exercices in Organic Chemistry, MIR, Moskva, 1979

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

13. N.V.Vasiljeva, C.V.Buhovetz and L.E.Juravleva, Problems and Exercices in Organic Chemistry, MIR, Moskva, 1974

14. A.E.Agronomov, I.G.Bolerov, V.M.Potapov and J.L.Fors, Problems and Exercices in Organic Chemistry, MIR, Moskva, 1977

15. S.Hauptmann, G.Mann, Aufgaben zur organischem Chemie, Veb. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1980

16. I.Schiketanz şi F.Badea, Chimie Organică prin Probleme, Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1989

DATA RESTITUIRII

5 IUL 2004
24 NOV 2004
~~11 IUL 2010~~
Iun - 2010
5 FEB 2011
5 FEB 2011

VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5820,00

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-046-5

Lei 5820

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro